Annalen der Physik und Chemie

Digitized by Google

PHYSICS LIBRARY

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND 67.

Digitized by Google

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND 67.

DER GANZEN FOLGE 303. BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

G. UND E. WIEDEMANN.

MIT FÜNF FIGURENTAFELN.

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

LEIPZIG, 1899.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

77810

Digitized by Google

Inhalt.

Neue Folge. Band 67.

Erstes Heft.

		Seite
1.	K. Kahle. Zur Behandlung des Silbervoltameters und seine Verwendung zur Bestimmung von Normalelementen	1
2.	E. Seckelson. Bestimmung der Dimagnetisirungsconstante (Susceptibilität) einiger Metalle	37
3.	E. Warburg. Ueber die Spitzenentladung. (2. Mittheilung.)	69
4.	E. Goldstein. Ueber die Structur des Kathodenlichtes und die Natur der Lenard'schen Strahlen	84
5.	H. Martienssen. Methode und Instrument zur Messung sehr kleiner Inductionscoefficienten	95
6.	O. Mannesmann. Luftwiderstandsmessungen mit einem neuen Rotationsapparat	105
7.	Th. M. Focke. Ueber die thermische Leitfähigkeit verschiedener Gläser mit Rücksicht auf ihre chemische Zusammensetzung	132
8.	A. Winkelmann. Ueber die Wärmeleitung verschieden zusammengesetzter Gläser	160
9.	J. Zenneck. Ueber die freien Schwingungen nur annähernd vollkommener kreisförmiger Platten	165
10.	W. Voigt. Ueber das bei der sogenannten totalen Reflexion in das zweite Medium eindringende Licht	185
11.	W. Voigt. Bemerkung über die Grösse der Spannungen und Deformationen, bei denen Gleitschichten im Kalkspath entstehen	201
12.	A. Oberbeck. Ueber eine neue Art von Volumenometern .	209
13.	A. Appunn. Ueber die Bestimmung der Schwingungszahlen meiner hohen Pfeifen auf optischem Wege	217
14.	A. Appunn. Warum können Differenztöne nicht mit Sicherheit zur Bestimmung hoher Schwingungszahlen angewandt werden?	222
15.	L. Grunmach. Ueber den Einfluss des Streckens durch Zugbelastung auf die Dichte des Materials	227

Ausgegeben am 10. Januar 1899.

Digitized by Google

Zweites Heft.

Seite

1. A. Sommerfeld. Ueber die Fortpflanzung elektrodynamischer Wellen längs eines Drahtes 233
2. N. Schiller. Die Bedeutung des osmotischen Druckes in der Thermodynamik der Lösungen 291
3. W. Schaufelberger. Ueber Polarisation und Hysteresis in dielektrischen Medien 307
4. R. Dennhardt. Ueber Beziehungen zwischen Fluidität und elektrolytischer Leitfähigkeit von Salzlösungen, sowie über die Leitfähigkeit von Oelsäure und deren Alkalisalzen in Wasser bez. Alkoholen bei verschiedenen Temperaturen 325
5. W. Voigt. Zur Theorie der magneto-optischen Erscheinungen 345
6. W. Voigt. Ueber die Proportionalität von Emissions- und Absorptionsvermögen 366
7. A. M. Scott. Studien über Polarisationscapacität 388
8. A. Wehnelt. Zur Kenntniss der Canalstrahlen 421
9. G. Jäger u. St. Meyer. Ueber die Magnetisirungszahl des Wassers 427
10. A. Neugschwender. Eine neue Methode, elektrische Wellen nachzuweisen 430
11. G. Meyer. Ueber Tropfelektroden 433
12. L. Pfaundler. Ueber die Vermeidung einer Fehlerquelle in der Andrews'schen Methode zur Bestimmung der specifischen Wärme von Flüssigkeiten 439
13. K. Wesendonck. Zur Thermodynamik 444
14. W. Voigt. Beobachtungen über Festigkeit bei homogener Deformation, angestellt von L. Januszkiewicz 452
15. H. Rubens u. E. Aschkinass. Isolirung langwelliger Wärmestrahlen durch Quarzprismen 459
16. A. Gradenwitz. Ueber die Bestimmung von Capillarconstanten an erstarrten Tropfen 467
17. J. Beckenkamp. Kinetische Theorie der Drehung der Polarisationsebene 474
18. M. Cantor. Ueber die Entladungsform der Elektricität in verdünnter Luft 481
19. K. R. Koch. Ueber einige Verbesserungen am Normalbarometer 485
20. P. Drude. Ueber die elektrische Dispersion 489

Ausgegeben am 14. Februar 1899.

Drittes Heft.

1. E. Warburg. Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisirbarer Elektroden gegen Wechselstrom 493
2. E. Neumann. Ueber die Polarisationscapacität umkehrbarer Elektroden 500

Digitized by Google

Seite

3. W. König. Ueber Methoden zur Untersuchung langsamer elektrischer Schwingungen 535
4. G. C. Schmidt. Ueber photoelektrische Ströme 563
5. W. D. Coolidge. Eine neue Methode zur Demonstration der elektrischen Drahtwellen 578
6. A. Oberbeck. Ueber die Spannung an dem Pole eines Inductionsapparates. (Dritte Mittheilung.) 592
7. H. Ebert. Die in Entladungsröhren umgesetzten Werthe an elektrischer Wechselstromenergie 608
8. F. Kohlrausch. Ueber eine Bemerkung von Hrn. E. Riecke 630
9. K. Ångström. Ueber absolute Bestimmungen der Wärmestrahlung mit dem elektrischen Compensationspyrheliometer, nebst einigen Beispielen der Anwendung dieses Instrumentes 633
10. F. Berkenbusch. Zur Messung von Flammentemperaturen durch Thermoelemente, insbesondere über die Temperatur der Bunsenflamme 649
11. A. Pockels. Untersuchung von Grenzflächenspannungen mit der Cohäsionswaage 668
12. L. Arons. Notiz zum Saitenunterbrecher 682
13. M. Cantor. Ueber den Dampfdruck coexistenter Phasen . . 683
14. M. Thiesen. Ueber die Spannung des gesättigten Wasserdampfes bei Temperaturen unter 0° 690
15. D. A. Goldhammer. Das Zeeman'sche Phänomen, die magnetische Circularpolarisation und die magnetische Doppelbrechung 696
16. F. Richarz. Bemerkungen zur kinetischen Theorie mehratomiger Gase und über das Gesetz von Dulong und Petit 702
17. G. Jäger u. St. Meyer. Die Magnetisirungszahl des Wassers 707
18. E. Wiedemann. Dauer gewisser Vorgänge an der Kathode 714

Ausgegeben am 14. März 1899.

Viertes Heft.

1. W. Voigt. Thermodynamisches zu den Wechselbeziehungen zwischen Galvanismus und Wärme 717
2. G. Jaumann. Interferenz der Kathodenstrahlen 741
3. F. Melde. Ueber die verschiedenen Methoden der Bestimmung der Schwingungszahlen sehr hoher Töne 781
4. A. Winkelmann. Bemerkungen zu der Arbeit des Hrn. Focke: „Ueber die thermische Leitfähigkeit verschiedener Gläser mit Rücksicht auf ihre chemische Zusammensetzung“ 794
5. P. Breitenbach. Ueber die innere Reibung der Gase und deren Aenderung mit der Temperatur 803

Digitized by Google

Seite

6. H. Lemke. Zur Theorie der Dämpfung von Galvanometerschwingungen 828
7. M. Abraham. Ueber die Phase Hertz'scher Schwingungen 834
8. E. Aschkinass. Ueber die Wirkung elektrischer Schwingungen auf benetzte Contacte metallischer Leiter 842
9. F. Kurlbaum. Aenderung der Emission und Absorption von Platinschwarz und Russ mit zunehmender Schichtdicke . . . 846
10. C. Dieterici. Ueber die Dampfdrucke verdünnter wässeriger Lösungen bei 0° C. 859
11. G. Tammann. Ueber die Aenderung der Schmelzwärme auf der Schmelzdruckcurve 871
12. E. Ketteler. Studien zur Totalreflexion und Metallreflexion 879
13. G. Jäger. Zur kinetischen Theorie der Flüssigkeiten . . . 894
14. W. Müller-Erzbach. Neue Versuche über die Wirkungsweite der Molecularkräfte 899

Ausgegeben am 13. April 1899.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Taf. I. Dennhardt, Fig. 1—5.
„ II u. III. Coolidge, Fig. 4—13.
„ IV u. V. Breitenbach, Fig. 1—8.

Digitized by Google

1899. ANNALEN № 1.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 67.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

1. *Zur Behandlung des Silbervoltameters und seine Verwendung zur Bestimmung von Normalelementen; von K. Kahle.*[1])

(Mittheilung aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.)

Die vorliegende Arbeit entstand aus dem Bedürfniss, die von mir mittels des Helmholtz'schen Elektrodynamometers absolut bestimmte E.M.K. des Clarkelementes[2]) auch aus dem elektrochemischen Aequivalent des Silbers abzuleiten und somit auch auf indirectem Wege eine absolute Bestimmung des letzteren zu gewinnen. Zu diesem Zwecke konnten die älteren silbervoltametrischen Messungen des Clarkelementes nicht benutzt werden, da sie an weniger genau definirten Elementen und bei veränderlichen Temperaturen vorgenommen worden sind, die besonders bei den älteren Elementen eine gefährliche Fehlerquelle bilden. Es empfahl sich vielmehr, die Elemente unter denselben Verhältnissen wie bei der absoluten Bestimmung mit Hülfe des Elektrodynamometers zu benutzen. Es sind daher hier dieselben H-förmigen Elemente wie damals verwandt, die dauernd auf 0° gehalten wurden. Unter diesen Umständen beträgt die den Elementen anhaftende Unsicherheit nach den bisher gesammelten Erfahrungen[3]) nicht mehr als $^1/_{10000}$, und mit gleicher Genauigkeit lassen sich die für den vorliegenden Zweck nöthigen Widerstands- und Zeitmessungen leicht ausführen. Unsicherheiten in den Versuchsergebnissen von grösserem Betrage müssen auf die voltametrische Strommessung zurückgeführt werden. Die Untersuchung liefert daher gleichzeitig ein Bild der Genauigkeit, die sich mit dem Silbervoltameter erzielen lässt.

1) Abdruck aus der Zeitschr. f. Instrumentenk. **18.** p. 229 u. 267. 1898.

2) K. Kahle, Wied. Ann. **59.** p. 532. 1896.

3) K. Kahle, Wied. Ann. **51.** p. 174. 1894; Callendar u. Barnes, Proc. Roy. Soc. **62.** p. 117. 1897; W. Jaeger u. K. Kahle, Wied. Ann. **65.** p. 926. 1898.

Digitized by Google

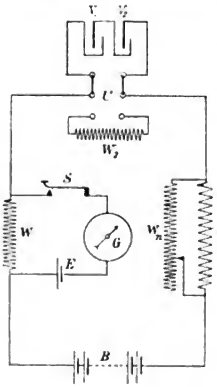
Ueber die Behandlungsweise des Silbervoltameters liegen bereits Arbeiten von Schuster und Crossley[1]) und von Myers[2]) vor, die sich hauptsächlich mit dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft auf die Menge des niedergeschlagenen Silbers beschäftigen. Dieser Frage wurde hier keine Beachtung geschenkt, sondern lediglich die Verhältnisse beim Arbeiten mit dem Silbervoltameter an freier Luft studirt.

Es zeigten sich dabei mehrere Fehlerquellen, die sich auch bei verschiedener Behandlung zweier hintereinander geschalteter Voltameter bemerkbar gemacht hätten, die hier aber um so deutlicher wurden, da man ausser den Differenzen der Niederschläge auch ihren absoluten Werth berücksichtigen konnte.

Im Folgenden sollen zunächst nähere Einzelheiten über die Vornahme der Versuche, dann die dabei gesammelten Erfahrungen und schliesslich die als einwurfsfrei zu betrachtenden Versuchsergebnisse mitgetheilt werden.

I. Versuchsanordnung.

Die nebenstehende Figur zeigt die für den vorliegenden Zweck übliche Versuchsanordnung. Im Kreise der Accumulatorenbatterie B von 32 Volt liegen:



1. Der Compensationswiderstand W von 4 Ohm, von dessen Enden ein Stromkreis mit dem Clarkelemente E, dem Galvanometer G und dem Stromschlüssel S abzweigt; 2. der Umschalter U, der entweder die beiden Voltameter V_1 und V_2 oder den ihnen annähernd gleichen Widerstand W_2 einzuschalten gestattet; 3. der Ballastwiderstand W_1 von etwa 100 Ohm, zu dem behufs feinerer Regulirung ein Stöpselrheostat W_n parallel liegt.

Der Strom durchfloss vor Beginn der Elektrolyse längere Zeit

1) Schuster u. Crossley, Proc. Roy. Soc. 50. p. 344. 1892.
2) Myers, Wied. Ann. 55. p. 288. 1895.

Digitized by Google

die Widerstände W_1 und W_2 und wurde dabei so regulirt, dass er das Clarkelement E an den Enden von W compensirte. Hatte er einen constanten Werth angenommen, so wurde er in einem bestimmten Zeitpunkte auf die Voltameter und nach Ablauf einer bestimmten Zeit wieder auf W_2 geschaltet. Während der Elektrolyse wurde seine Stärke dauernd mit Hülfe des Galvanometers G kontrolirt und erforderlichen Falls durch Aenderung von W_2 regulirt. Dies war jedoch nur in einigen Fällen zu Beginn der Elektrolyse nöthig, im weiteren Verlauf derselben blieb der Strom fast unverändert.

Zu den Messungen wurden die drei H-förmigen Clark-Elemente Nr. 8, 53 und 70 benutzt, deren Temperatur mittels der früher (l. c.) beschriebenen Einrichtungen auf 0° gehalten wurde. An Stelle des Elementes Nr. 8 traten zuweilen neuere Elemente, um etwaige zeitliche Aenderungen der älteren Elemente feststellen zu können. Bei den häufiger vorgenommenen Vergleichungen wurden nie Abweichungen vom Mittelwerthe festgestellt, die $^1/_{10\,000}$ der elektromotorischen Kraft überschritten.

Der Widerstand W ist der ebenfalls früher (l. c.) benutzte Manganinwiderstand Nr. 748 von O. Wolff in Berlin.

Als Galvanometer dienten im Laufe der Zeit verschiedene Instrumente mit Empfindlichkeiten von 3—20 Scalentheilen für $^1/_{10\,000}$ Volt.

Die Kathoden der Voltameter bildeten Platingefässe. Zwei von ihnen, A und B, hatten Becherform, das dritte C war eine flache Schale. Folgende Angaben über sie sind von Wichtigkeit.

Voltameter	Gewicht	Kathodenfläche	Inhalt
	g	qcm	ccm
A	58,0	63	75
B	50,8	75	100
C	68,2	128	130

Die Becher ruhten mit ihrem umgebogenen Rande auf Platinringen, die auf einem isolirenden Holzcylinder befestigt und mit Stromzuführungen versehen waren. Die Schale stand auf einer Kupferscheibe mit Ebonitunterlage und mit geeigneter Stromzuführung.

Als Anoden dienten in den Bechern cylindrische Stäbe von 1 cm Durchmesser und 4 cm Länge, in der Schale eine

Digitized by Google

kreisförmige Scheibe von 3 cm Durchmesser und 6 mm Dicke. Für die Anoden wurde anfangs „Feinsilber" von Sy & Wagner in Berlin, später besonders gereinigtes Silber von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. benutzt. In die eigentlichen Anoden waren als Zuleitungen 2 mm dicke Silberdrähte eingelassen, die durch übergeschobene Glasröhrchen vor elektrolytischen Wirkungen geschützt waren. Die Anoden wurden solange benutzt, bis ihre Oberfläche etwa auf die Hälfte der ursprünglichen vermindert war. Gegen das Herabfallen durch die Elektrolyse gelöster Theilchen waren die Stäbe durch untergeschobene Glasschälchen (Kohlrausch), die Scheibe durch Umhüllen mit Fliesspapier (Lord Rayleigh) geschützt.

Als Elektrolyt wurde stets eine 20 procentige Lösung aus Silbernitratkrystallen benutzt, die theils von C. F. A. Kahlbaum in Berlin, theils von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt und theils von Schering in Berlin stammen.

Zur Zeitbestimmung diente ein Kittel'sches Chronometer, dessen Correction in Rechnung gesetzt wurde.

Für die Wägungen wurden verschiedene Waagen mit Empfindlichkeiten von 2 bis 5 Scalentheilen für 1 mg benutzt. Der Gewichtssatz ist von Hrn. Scheel an ein durch die Normal-Aichungs-Commission bestimmtes 100 g-Stück angeschlossen und entsprechend corrigirt in Rechnung gesetzt.

Vor und nach der Elektrolyse wurde das Gewicht jedes der beiden benutzten Tiegel einzeln und ferner die Differenz beider durch Doppelwägung bestimmt. Die drei Wägungsergebnisse wurden ausgeglichen und erwiesen sich stets auf weniger als $^1/_{20}$ mg richtig. Bei der Berechnung des niedergeschlagenen Silbers wurde die Wägung nach der Elektrolyse auf die Luftdichte bei der Wägung vor der Elektrolyse bezogen. Bei der Umrechnung ist nur die Volumendifferenz zwischen den Platintiegeln und den entsprechenden Messinggewichten berücksichtigt. Die Differenz der so reduzirten Tiegelgewichte ergiebt dann den Silberniederschlag ohne Luftcorrection. Da die Strommenge stets so bemessen war, dass der Niederschlag nahezu 1 oder 2 g war, hat man zur Anbringung der Luftcorrection nur die Volumendifferenz zwischen Silber und Messing zu berücksichtigen. Dies soll erst beim Schlussergebniss geschehen.

Digitized by Google

II. Behandlung der Niederschläge (Löslichkeit des Silbers in Wasser).

Bei den ersten Versuchen, die Ende 1895 und Anfang 1896 stattfanden, wurde die Dauer der Elektrolyse auf 80 Minuten bemessen. Der dabei gebildete Niederschlag von etwa 2 g wurde solange mit *kaltem* destillirten Wasser behandelt, bis dieses (in der Regel nach dreimaligem Ausspülen) mit HCl keine Trübung mehr zeigte. Hierauf wurden die Tiegel vorsichtig über einem Bunsenbrenner getrocknet und nach einstündiger Abkühlung gewogen. Im Laufe der Versuche wurden unter wiederholter Benutzung derselben Lösung mehrere Niederschläge aufeinander gebildet, so dass sich bei einigen Versuchen mehr als 10 g Silber in den Tiegeln befanden. Ich erhielt damals im Laufe einer Versuchsreihe immer mehr wachsende Niederschläge, konnte jedoch nicht entscheiden, ob diese Zunahme auf Aenderungen in der Beschaffenheit des Elektrolytes oder auf Einschlüsse von Nitrat in den Silberbezügen von grösserer Dicke zurückzuführen war.

Um die letztere dieser beiden muthmaasslichen Ursachen möglichst auszuschliessen, vermied ich von Versuch 16 an die Anhäufung grösserer Silbermengen in den Tiegeln und behandelte die Niederschläge längere Zeit mit *heissem* Wasser. Die Dauer der Elektrolyse wurde auf 40 Minuten beschränkt bei gleicher Stromstärke wie früher, sodass sich jedesmal nur etwa 1 *g* Silber abschied. Nach höchstens viermaliger Wiederholung der Elektrolyse wurde das niedergeschlagene Silber mit HNO_3 entfernt.

Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass man bei der Behandlung der Tiegel mit heissem Wasser vorsichtig sein muss, da dieses bei längerer Einwirkung merkliche Mengen Silber zu lösen vermag. Es würde zu weit führen, sämmtliche Versuche, die zur Feststellung dieser Thatsache dienten, mitzutheilen, es sollen nur einige herausgegriffen werden. Die Löslichkeit des Silbers wurde durch Abnahme des Tiegelgewichtes und durch Zunahme der Leitfähigkeit des Waschwassers festgestellt. Die Leitfähigkeit des zu den Waschungen benutzten destillirten Wassers (von Kahlbaum bezogen) betrug im ursprünglichen Zustande 0,8 bis $1{,}0 \times 10^{-10}$ bei 18°. Ueberstieg die Leitfähigkeit nach den Waschungen 3×10^{-10}, so fand auf Zusatz

Digitized by Google

von HCl eine merkliche Trübung statt. Die Probe auf die Leitfähigkeit hatte natürlich nur dann Zweck, wenn das Wasser direct in den Tiegeln erhitzt war; wurden die Tiegel im Becherglase längere Zeit mit heissem Wasser digerirt, so wurde von der Prüfung auf Leitfähigkeit wegen der Löslichkeit des Glases abgesehen. Die im Folgenden mitgetheilten Gewichte sind in jeder Versuchsreihe auf die gleiche Luftdichte bezogen.

27. März 1896. Versuch 22. Nach der Elektrolyse wurden die Tiegel zunächst mehrmals kalt ausgespült, bis das Waschwasser keine erhebliche Aenderung der Leitfähigkeit mehr zeigte. Dann wurde in ihnen eine Stunde lang destillirtes Wasser auf etwa 80° erhitzt, das erkaltet über Nacht in ihnen stehen blieb. Die ersten Zahlen über die Leitfähigkeit beziehen sich auf dieses Wasser.

		Gewicht		Leitfähigkeit bei 18°	
		A	*C*	*A*	*C*
		g	g	10^{-10}	10^{-10}
27./3.	Vor der Elektrolyse	57.98588	68,16006	—	—
28./3.	Nach der Elektrolyse	58,95799	69,13229	4,7	5,3
29./3.	Nach 3stünd. Erhitzen von Wasser	58,95727	69,13143	8,0	7,6
30./3.	Nach 3stünd. Erhitzen von Wasser	58,95679	69,13064	6,8	7,2
31./3	Nach 19stünd. Digeriren der Tiegel	58,95125	69,12565	—	—

1. April 1896. Versuch 23. Nach der Behandlung des Niederschlages mit kaltem Wasser wurde in den Tiegeln zweimal hintereinander frisches destillirtes Wasser $^1/_2$ Stunde lang auf 80° erhitzt. Die ersten Zahlen über Leitfähigkeit beziehen sich auf die zweite Füllung, nachdem sie erkaltet über Nacht in den Tiegeln gestanden hat.

		Gewicht		Leitfähigkeit bei 18°	
		A	*C*	*A*	*C*
		g	g	10^{-10}	10^{-10}
1./4.	Vor der Elektrolyse	58,95130	69,12571	—	—
2./4.	Nach der Elektrolyse	59,92337	70,09789	2,8	3,2
7./4.	Tiegel vom 2.—7./4. mit kaltem Wasser gefüllt	59,92302	70,09758	6,6	8,2
7./4.	Nach 3stünd. Erhitzen von Wasser	59,92270	70,09708	6,4	6,0
8./4.	Nach 21stünd. Digeriren der Tiegel	59,91878	70,09308	—	—

Digitized by Google

9. April 1896. Versuch 24. Die Tiegel wurden nach der Elektrolyse wie bei Versuch 22 beschrieben behandelt.

		Gewicht		Leitfähigkeit bei 18°	
		A	*C*	*A*	*C*
		g	g	10^{-10}	10^{-10}
9./4.	Vor der Elektrolyse	59,91887	70,09318	—	—
10./4.	Nach der Elektrolyse	60,89139	71,06539	5,0	5,1
10./4.	Nach 3stünd. Erhitzen von Wasser	60,89098	71,06455	7,6	8,8
11./4.	Nach 20stünd. Digeriren der Tiegel	60,88880	71,06182	—	—

Nachdem am 16. April das Silber aus den Tiegeln mit HNO_3 entfernt war, ergab sich als Gewicht bezogen auf die Luftdichte bei der Wägung am 27. März $A = 57{,}98577$ g und $C = 68{,}15983$ g. An eine Auflösung des Platin ist also nicht zu denken; die geringe Abnahme erklärt sich aus der Behandlung mit HNO_3.

Auch auf Lösung des im Niederschlage etwa eingeschlossenen Nitrats lassen sich diese starken Gewichtsabnahmen nicht zurückführen. Ich konnte nämlich die Löslichkeit des Silbers (mittels HCl und Leitfähigkeit) auch dann nachweisen, wenn ich Silberspähne längere Zeit in heissem Wasser digerirte oder Wasser in einem Silbertiegel erhitzte. Im letzteren Falle wurde an der Oberfläche des Wassers die Tiegelwandung deutlich corrodirt.

An der Löslichkeit des Silbers in heissem Wasser ist daher wohl nicht zu zweifeln. Zur Erklärung dieser Erscheinung möchte ich eine Bemerkung von Stas[1]) anführen, nach der Silber von lufthaltigem Wasser oxydirt wird. Ich nehme an, dass dies auch hier der Fall war und dass das Silberoxyd sodann in Lösung gegangen ist. Die Löslichkeit wird natürlich von der Temperatur des Wassers und von der Oberflächenbeschaffenheit des Silbers abhängig sein.

Wenn die oben gefundenen Zahlen wegen der nicht immer gleichen Temperaturverhältnisse, die sich besonders beim Digeriren über Nacht nicht innehalten liessen, ganz sichere Daten über die Löslichkeit des Silbers nicht liefern, so ergaben sie doch für den vorliegenden Zweck hinreichend genau, dass sich

1) Stas, Chem. Ber. 20. p. 3370. 1887.

Digitized by Google

von derartigen Niederschlägen beim Digeriren im Wasser von 80° etwa 0,1 bis 0,2 mg Silber in der Stunde lösen.

Hieraus folgt die Nothwendigkeit, beim Auswaschen der Niederschläge stets in derselben Weise zu verfahren. Um sicher zu sein, dass der Niederschlag kein Nitrat mehr enthält, glaubte ich, die Behandlung mit heissem Wassser nicht entbehren zu können, und habe bei allen seitdem angestellten Versuchen folgendermaassen verfahren. Nach der Elektrolyse wurden die Tiegel dreimal mit *kaltem* destillirten Wasser gefüllt, das jedesmal 10 Min. in ihnen stand und bei der letzten Füllung sich auf Zusatz von HCl nicht mehr trübte. Sodann wurde in jedem Tiegel 1 Stunde lang destillirtes Wasser auf etwa 80° erhitzt, das nachher mit HCl stets eine Trübung lieferte. Ich glaubte, so sicher sein zu dürfen, alles Nitrat aus den Niederschlägen entfernt zu haben. Wegen der Löslichkeit des Silbers in heissem Wasser ist am Endergebniss eine Correction anzubringen.

III. Versuchsergebnisse.

Nach diesen Bemerkungen über die Behandlung der Niederschläge sollen jetzt die Ergebnisse sämmtlicher Versuche zusammengestellt und discutirt werden. In den Tabellen sind alle für die Beurtheilung eines jeden Versuches wichtigen Daten aufgenommen. Die Bezeichnungen an den Köpfen der Tabellen bedürfen noch in einigen Punkten näherer Erläuterung.

Die Dauer der Elektrolyse ist in der Regel auf 40 Min. bemessen, und die ausgeschiedene Silbermenge ist daher bei sämmtlichen Versuchen, um eine directe Vergleichung zu ermöglichen, stets auf dieselbe Zeitdauer bezogen. Hierbei sind die Correctionen des benutzten Chronometers, sowie die Abweichungen der Temperatur des Abzweigwiderstandes W' von ihrem Normalwerthe 20° berücksichtigt. Unzuverlässige Versuchsergebnisse sind eingeklammert. Sind die Niederschläge für beide Tiegel eingeklammert, so war die Strommenge nicht genau angebbar; die Zahlen sind dann noch unter einander, aber nicht mit den übrigen vergleichbar. Ist nur eine Zahl eingeklammert, so haben beim Auswaschen Verluste stattgefunden.

Digitized by Google

Die Lösungen sind nach ihrer Bezugsquelle mit K (Kahlbaum), F (Frankfurt) und S (Schering) und ferner nach der Reihenfolge ihrer Herstellung mit Indices bezeichnet. Die Lösung L ist durch Zusammengiessen von F_1, F_2 und F_3 entstanden.

Die Zahlen der zweiten Rubrik unter „Lösung" geben ein Maass für die Strommenge, die bereits durch die Volumeneinheit der betreffenden Lösung geflossen ist, und zwar steht im Zähler der dort verzeichneten Brüche die bereits mit der Lösung ausgeschiedene Silbermenge in *Gramm* und im Nenner das Volumen der Lösung in *Cubikcentimeter*. Diese Zahlen sind nur annäherungsweise richtig und geben nur ein ungefähres Bild der elektrolytischen Beanspruchung der Lösung, die, wie später gezeigt werden wird, von Einfluss auf das Ergebniss ist.

Die dritte Rubrik unter „Lösung" enthält Angaben über die Acidität der Lösung. Erhebungen hierüber sind erst in der zweiten Hälfte der Versuche gemacht. Eine Null bedeutet hier Neutralität, ein Strich, dass die Lösung nicht auf Acidität geprüft ist, Ag_2O, dass ihr Silberoxyd zugesetzt ist, und „sauer", dass die Acidität nur qualitativ mit empfindlichem Lackmuspapier bestimmt ist. Die angegebenen Zahlen stellen das Gewichtsverhältniss der freien Säure zum Silbernitrat in der Lösung mit 1000 multiplicirt dar. Sie sind entweder aus der Menge der zugesetzten Säure von bekannter Concentration bestimmt oder mit Hülfe einer 0,1 procentigen Alkalilösung durch Titriren gewonnen. Diese wurde einer Probe der betreffenden Nitratlösung solange zugesetzt, bis Trübung durch Ag_2O eintrat. Wegen der Löslichkeit des Ag_2O ist die Methode mit einer kleinen Unsicherheit behaftet, die hier ohne Bedeutung ist, da der Säuregehalt nur angenähert bekannt zu sein braucht. Eine neutrale Lösung konnte ungefähr 0,2 ccm der Titrirflüssigkeit aufnehmen, ohne sich zu trüben, während zur Neutralisation der Säure in den Lösungen bis 6 ccm Titrirflüssigkeit zugesetzt werden mussten.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass den Unterschieden im Aussehen der Niederschläge und der Anoden erst im Laufe der Versuche Beachtung geschenkt wurde, sodass anfangs die Angaben hierüber fehlen.

Digitized by Google

Nr.	Datum	Zeitdauer der Elektrolyse	Bezeichnung der Tiegel	Silbermenge im Tiegel vor Beginn der Elektrolyse	Behandlung des Niederschlages	Silber-niederschlag für 40 Min. in g	Lösung			Aussehen des Niederschlages	Aussehen der Anoden nach der Electrolyse
							Bezeichnung	Grad der Elektrolysirung	Acidität		
	1895	Min.		g	kalt	0,97238					
1	14./11.	80	A	0,4	,,	[201]	K_1	0			
			B	1,4			K_1	0			
2	16./11.	80	A	1,3	,,	235	K_1	4/800			
			B	3,3	,,	224	K_1	4/800			
3	21./11.	80	A	4,2	,,	244	K_1	8/800			
			B	4,3	,,	247	K_1	8/800			
4	27./11.	80	A	6,5	,,	261	K_1	12/800			
			C	0,4	,,	246	K_1	12/800			
5	29./11.	80	A	8,5	,,	261	K_1	16/800			
			C	2,4	,,	273	K_1	16/800			
6	4./12.	80	A	1,2	,,	281	K_1	20/800			
			C	1,9	,,	291	K_1	20/800			
7	5./12.	80	A	3,2	,,	293	K_1	24/800			
			C	3,9	,,	275	K_1	24/800			
	1896										
8	17./2.	80	A	9,8	,,	[240]	K_1	28/800			
			B	10,9	,,	[264]	K_1	28/800			
9	18./2.	80	A	11,7	,,	287	K_1	32/800			
			B	12,8	,,	313	K_1	32/800			

Digitized by Google

10	19./2.	80	*A*	16,1	„	324	K_1	[illegible]	[illegible]
			B	13,9	„	211	K_1	[illegible]	[illegible]
11	20./2.	80	*A*	18,1	„	[383]	K_1	[illegible]	[illegible]
			B	15,9	„	[352]	K_1	[illegible]	[illegible]
12	21./2	80	*A*	0	„	199	K_2	[illegible]	[illegible]
			B	0	„	204	K_2	[illegible]	[illegible]
13	22./2	80	*A*	1,9	„	205	K_2	[illegible]	[illegible]
			B	1,9	„	205	K_2	[illegible]	[illegible]
14	25./2.	80	*A*	3,9	„	178	K_1	[illegible]	[illegible]
			B	3,9	„	175	K_1	[illegible]	[illegible]
15	26./2.	80	*A*	5,8	warm	238	K_1	[illegible]	[illegible]
			B	5,8	„	237	K_1	[illegible]	[illegible]
16	29./2.	40	*A*	0	„	201	K_1	[illegible]	[illegible]
			B	0	„	196	K_1	[illegible]	[illegible]
17	3./3.	40	*A*	1,0	„	214	K_2	[illegible]	[illegible]
			B	1,0	„	216	K_2	[illegible]	[illegible]
18	7./3.	40	*A*	1,9	„	[188]	K_3	0	[illegible]
			B	1,9	„	[186]	K_1	[illegible]	[illegible]
19	16./3.	40	*A*	0	„	[219]	K_3	[illegible]	[illegible]
			C	0	„	[240]	K_1	[illegible]	[illegible]
20	17./3.	40	*A*	1,0	„	159	K_1	[illegible]	[illegible]
			C	1,0	„	197	K_1	[illegible]	[illegible]
21	20./3.	40	*A*	0	„	134	K_1	[illegible]	[illegible]
			C	0	„	146	K_1	[illegible]	[illegible]

Digitized by Google

Nr.	Datum	Zeitdauer der Elektrolyse	Bezeichnung der Tiegel	Silbermenge im Tiegel vor Beginn der Elektrolyse	Behandlung des Niederschlages	Silber-niederschlag für π 40 Min. in	Lösung: Bezeichnung	Lösung: Grad der Elektrolysirung	Lösung: Acidität	Aussehen des Niederschlages	Aussehen der Anoden nach der Elektrolyse
	1896	Min.		g							
22	27./3.	40	A	0	warm	0,97200	K_1	$^{78}/_{800}$			
			C	0	„	212	K_1	$^{78}/_{800}$			
23	1./4.	40	A	1,0	„	192	K_1	$^{80}/_{800}$			
			C	1,0	„	204	K_1	$^{80}/_{800}$			
24	6./4.	40	A	1,9	„	263	K_3	$^{2}/_{200}$			
			C	1,9	„	215	K_3	$^{2}/_{200}$			
25	13./4.	40	A	2,9	„	252	K_3	$^{4}/_{200}$			
			C	2,9	„	217	K_3	$^{4}/_{200}$			
26	16. 4.	40	A	0	„	154	F_1	0		gleichmässig, feinkörnig	
			C	0	„	201	K_1	$^{82}/_{800}$		streifig, grobkörnig	
27	18. 4.	20	A	1,0	„	190	F_1	$^{1}/_{200}$			
			C	1,0	„	197	K_1	$^{83}/_{800}$			
28	21. 4.	20	A	1,9	„	192	F_1	$^{2}/_{200}$			
			C	1,9	„	211	K_1	$^{84}/_{800}$			
29	22./4.	40	A	2,9	„	220	K_1	$^{85}/_{800}$			
			C	2,9	„	226	K_1	$^{85}/_{800}$			
30	29./4.	80	A	3,9	„	257	K_1	$^{87}/_{800}$			
			C	3,9	„	228	K_1	$^{87}/_{800}$			

Digitized by Google

31	8./6.	40	*A*	0,9	kalt	253	F_1	$^{5}/_{200}$	
			D	—	„	[180]	F_1	$^{5}/_{200}$	
32	6./6.	40	*A*	1,9	„	343	K_1	$^{93}/_{800}$	
			D	—	„	[200]	K_1	$^{93}/_{800}$	
33	10./6.	40	*A*	2,9	„	275	F_1	$^{7}/_{200}$	streifig
			D	—	„	[236]	F_1	$^{7}/_{200}$	„
34	25./6.	40	*A*	0	„	257	K_1	$^{95}/_{800}$	
			C	0	warm	246	K_1	$^{95}/_{800}$	
35	26./6.	40	*A*	1,0	kalt	311	F_1	$^{9}/_{200}$	stark streifig
			C	1,0	warm	266	F_1	$^{9}/_{200}$	„ „
36	27./6.	41	*A*	1,9	kalt	323	F_1	$^{11}/_{200}$	stark streifig,
			C	1,9	warm	256	F_1	$^{11}/_{200}$	Krystallcomplexe
37	29./6.	40	*A*	0	„	228	K_1	$^{97}/_{800}$	weniger streifig
			C	0	„	220	K_1	$^{97}/_{800}$	„ „
38	29./6.	40	*A*	1,0	„	[302]	F_1	$^{13}/_{200}$	stark streifig, *violetter Fleck*
			C	1,0	„	238	K_1	$^{99}/_{800}$	streifig
39	30./6.	40	*A*	0	„	193	F_2	0	
			C	0	„	213	K_1	$^{109}/_{800}$	
40	1./7.	40	*A*	1,0	„	235	F_2	0	keine besondere
			C	1,0	„	218	K_1	$^{101}/_{800}$	Streifenbildung
41	1./7.	40	*A*	1,9	„	369	K_1	$^{103}/_{800}$	
			C	1,9	„	216	F_2	$^{2}/_{200}$	
42	2./7.	38	*A*	2,9	„	211	K_1	$^{103}/_{800}$	
			C	2,9	„	200	F_2	$^{3}/_{200}$	

Digitized by Google

Nr.	Datum	Zeitdauer der Elektrolyse	Bezeichnung der Tiegel	Silbermenge im Tiegel vor Beginn der Elektrolyse	Behandlung des Niederschlages	Silber-niederschlag für 40 Min. in g	Lösung: Bezeichnung	Lösung: Grad der Elektrolysirung	Lösung: Acidität	Aussehen des Niederschlages	Aussehen der Anoden nach der Elektrolyse
1896		Min.		g							
43	3./7.	40	A	3,8	warm	0,97260	K_1	104/800		am Grunde schwach streifig	
			C	3,8	,,	207	F_2	4/200		deutlich streifig	
44	4./7.	41	A	4,8	,,	333	K_1	105/800			
			C	4,8	,,	187	F_2	5/200			
45	16./9.	40	A	0	,,	267	K_1	106/800		deutlich streifig	
			B	0	kalt	289	K_1	106/800		,, ,,	
46	17./9.	40	A	1,0	warm	284	K_1	108/800			
			B	1,0	kalt	260	K_1	108/800			
47	18./9.	40	A	1,9	warm	308	K_1	110/800		stark streifig	
			B	1,9	kalt	342	K_1	110/800		,, ,,	
48	19./9.	40	A	2,9	warm	303	K_1	112/800		stark streifig; Krystallbildung	
			B	2,9	kalt	342	K_1	112/800		stark streifig	
49	21./9.	40	A	0	warm	191	F_3	6/200		feinkörnig; unten schwachstr. grobkörnig; stark gestreift	
			B	0	,,	237	K_1	114/800			

Digitized by Google

50	22./9.	40	*A*	1,0	warm	294	F_2	$^{7}/_{200}$		schwach streifig
			B	1,0	„	322	K_1	$^{115}/_{600}$		stark streifig
51	24./9.	40	*A*	0	„	281	F_2	$^{8}/_{200}$		deutlich streifig
			D	—	„	[143]	F_2	$^{8}/_{200}$		weniger deutlich
52	26./10.	40	*A*	0	„	[230]	K_1	—	sauer	ausgeprägt streifig
			B	0	„	[166]	K_1	—	Ag_2O	unten schwachstr.
53	28./10.	40	*A*	0	„	203	K_1	—	„	gleichmässig
			B	0	„	254	K_1	—	sauer	deutlich streifig
54	29./10.	40	*A*	1,0	„	[294]	K_1	—	„	wenig streifig
			B	1,0	„	[225]	K_1	—	Ag_2O	streifig (weniger als 53)
55	30./10.	40	*A*	0	„	258	K_1	gekocht	sauer	streifig
			B	0	„	279	K_1	ungek.	„	„
56	31./10.	40	*A*	1,0	„	339	K_1	gekocht	„	„
			B	1,0	„	352	K_1	ungek.	„	„
57	2./11	40	*A*	0	„	166	F_3	0	—	schwach streifig grau
			B	0	„	319	K_1	—	sauer	ausgeprägt streifig „
58	3./11.	40	*A*	1,0	„	[187]	F_3	0	—	weniger streifig als 57
			B	1,0	„	[267]	K_1	—	Ag_2O	Streifung verwaschen
59	4./11.	41	*A*	0	„	208	F_3	$^{1}/_{100}$	0,1	schwach gestreift grau
			B	0	„	202	F_3	$^{1}/_{100}$	—	deutlicher gestreift „
60	5./11.	40	*A*	1,0	„	274	F'_3	$^{2}/_{100}$	0,5	schwach streifig grauschwarz
			B	1,0	„	249	F_3	$^{2}/_{100}$	—	„ „ „

Digitized by Google

Nr.	Datum	Zeitdauer der Elektrolyse	Bezeichnung der Tiegel	Silbermenge im Tiegel vor Beginn der Elektrolyse	Behandlung des Niederschlages	Silberniederschlag für 40 Min. in g	Lösung: Bezeichnung	Lösung: Grad der Elektrolysirung	Lösung: Acidität	Aussehen des Niederschlages	Aussehen der Anoden nach der Elektrolyse
				g							
61	5./11.	40	*A*	2,0	warm	[0,97314	$K_2 + K_3$	$^{20}/_{400}$	—		Anode von 10 qcm; grau
			B	2,0	„	318]	$K_2 + K_3$	$^{20}/_{400}$	—		Anode 1—2 qcm; tiefschwarz
62	6./11.	40	*A*	2,9	„	[408]	F'_3	$^{3}/_{100}$	1,0	braun-violette Färbung	rothbraun
			B	2,9	„	275]	F_3	$^{2}/_{100}$	—	Conglomerate von Silbernadeln	grauschwarz
63	7. 11.	40	*A*	0	„	[354	F'_3	$^{4}/_{100}$	1,5	schwach gestreift; violett gefärbt	rothbraun
			B	0	„	271]	F_3	$^{4}/_{100}$	—	starke Streifung	grauschwarz
64	9./11.	40	*A*	1,0	„	180	F'_3	$^{5}/_{100}$	Ag_2O	schwach streifig	„
			B	1,0	„	391	F_3	$^{5}/_{100}$	1,2	violett gefärbt	rothbraun
65	20. 11.	40	*A*	2,2	„	[305	L		1,0	grobkörnig; ungefärbt	heller
			B	2,2	„	238]	L		Ag_2O	gleichmässig	dunkler
66	24./11.	40	*A*	0	„	214	L		„	„	grauschwarz
			B	0	„	294	L		2,0	violett gefärbt	gelbbraun
67	24./11.	40	*A*	1,0	„	252	L		Ag_2O	gleichmässig	grauschwarz
			B	1,0	„	409	L		2,0	violett gefärbt	gelbbraun

Digitized by Google

68	25. 11.	40	*A*	1,9	warm	209	L		Ag_2O	gleichmässig	grauschwarz
			B	1,9	,,	473	L		2,0	violett gefärbt	gelbbraun
69	25./11.	40	*A*	2,9	,,	325	L		Ag_2O	gleichmässig	grauschwarz
			B	2,9	,,	428	L		2,0	violett gefärbt	gelbbraun
70	26. 11.	40	*A*	3,9	,,	458	L		Ag_2O	gleichmässig	grauschwarz
			B	3,9	,,	454	L		2,0	violett gefärbt	gelbbraun
71	27./11.	39	*A*	0	,,	193	L		Ag_2O	gleichmässig	grauschwarz
			B	0	,,	407	L		4,0	gelbbraun gefärbt	gelbbraun
72	27./11.	40	*A*	0,9	,,	263	L		Ag_2O	gleichmässig	
			B	0,9	,,	310	L		2,0	violett gestreift	
73	30./11.	20	*A*	0,9	,,	[316]	L		Ag_2O		
			B	0	,,	[260]	L		,,		
74	8./12.	40	*A*	0,4	,,	[199]	F_4	0	2,0	schwach gestreift	weniger ausgeprägt rothbraun
			B	0,4	,,	[202]	F_5	0	—	,, ,,	grauschwarz
75	9./12.	40	*A*	1,3	,,	223	F_4	1/100	2,0	schwach streifig	bräunlich
			B	1,3	,,	246	F_5	1/100	—	,, ,,	grauschwarz
76	9. 12.	41	*A*	2,3	,,	254	F_4	2/100	2,0	,, ,,	bräunlich
			B	2,3	,,	280	F_5	2/100	—	,, ,,	grauschwarz
77	10./12.	40	*A*	3,3	,,	266	F_4	3/100	2,0	,, ,,	bräunlich
			B	3,3	,,	305	F_5	3/100	—	,, ,,	grauschwarz
78	10./12.	40	*A*	4,3	,,	371	F_4	4/100	2,0		Anoden von 3 qcm; tiefschwarz
			B	4,3	,,	436	F_5	4/100	—		

Digitized by Google

Nr.	Datum	Zeitdauer der Elektrolyse	Bezeichnung der Tiegel	Silbermenge im Tiegel vor Beginn der Elektrolyse	Behandlung des Niederschlages	Silberniederschlag für 40 Min. in g	Lösung: Bezeichnung	Lösung: Grad der Elektrolysirung	Lösung: Acidität	Aussehen des Niederschlages	Aussehen der Anoden nach der Elektrolyse
	1896	Min.		g							
79	11./12.	38	*A*	0,2	warm	0,97285	F_5	$^5/_{100}$	—	streifig	Anode von 2,5 qcm; schwarz
			B	0,2	„	165	F_5	0	—	gleichmässig	Anode von 10 qcm; grau
80	12./12.	40	*A*	1,2	„	302	F_5	$^6/_{100}$	—	ungewöhnlich stark gestreift	
			B	1,2	„	224	F_5	$^1/_{100}$	—	gleichmässig	
81	14./12.	41	*A*	0	„	191	S_1	0	neutr.	nicht streifig	
			B	2,1	„	210	S_1	0	„		
82	15./12.	40	*A*	0	„	274	F_5	$^9/_{200}$	—	streifig	
			B	3,1	„	307	F_5	$^9/_{200}$	—	gleichmässig	
83	16./12.	40	*A*	1,0	„	207	S_1	$^2/_{200}$	neutr.	streifig	Anode von 10 qcm; grau
			B	4,1	„	287	F_5	$^{11}/_{200}$	—	Nester von Silbernadeln	Anode von 1—2 qcm; tiefschwarz
	1897										
84	7./1.	40	*A*	0,4	„	209	F_6	0	Ag_2O	feinkörnig gleichmässig	
			B	0,4	„	210	S_1	0	neutr.	„	
85	8./1.	40	*A*	1,4	„	234	S_1	$^4/_{200}$	neutr.	„	
			B	1,4	„	284	F_6	0	Ag_2O		

Digitized by Google

86	25./1.	40	[illegible]	[illegible]	„	[illegible]	[illegible]	[illegible]/200	neutr.	„	
			B	0,4	„	224	F_6	1/100	Ag_2O		
87	26./1.	40	*A*	1,4	„	234	S_1	6/200	neutr.		
			B	1,4	„	238	F_6	10/100	Ag_2O		
88	28./1.	40	*A*	2,4	„	[226]	S_1	7/200	neutr.	gänzlich ungestreift	
			B	2,4	„	[242]	F_6	11/100	Ag_2O	unten schwach streifig	
89	30./1.	41	*A*	0,8	„	206	F_6	16/100	Ag_2O	ungestreift	
			B	0,8	„	210	S_1	8/200	neutr.		
90	1./2.	40	*A*	1,8	„	239	F_6	17/100	Ag_2O	„	
			B	1,8	„	293	F_6	1/100	Ag_2O		
91	2./2.	40	*A*	0	„	217	F_6	20/200	Ag_2O	„	
			B	2,8	„	277	F_6	20/200	Ag_2O		
92	3./2.	40	*A*	0	„	191	L	—	Ag_2O	„	
			B	3,8	„	187	L	—	Ag_2O		
93	4./2.	40	*A*	0	„	194	L	—	Ag_2O	„	
			B	4,7	„	345	F_6	22/200	Ag_2O		
94	6./2.	40	*A*	0	„	230	F_6	23/200	Ag_2O	schwach streifig	
			B	5,7	„	220	L	—	Ag_2O	weniger streifig	
95	8./2.	40	*A*	0	„	280	L	—	4,0	violett gefärbt; Ring	gelbbraun
			B	6,7	„	296	L	—	4,0	violett gestreift	
96	9./2.	40	*A*	0	„	148	F_5	32/200	—	ungestreift	
			B	7,7	„	239	F_5	32/200	—	unregelmässige Zeichnung	

Digitized by Google

Nr.	Datum	Zeitdauer der Elektrolyse	Bezeichnung der Tiegel	Silbermenge im Tiegel vor Beginn der Elektrolyse	Behandlung des Niederschlages	Silberniederschlag für 40 Min. in g	Lösung: Bezeichnung	Lösung: Grad der Elektrolysirung	Lösung: Acidität	Aussehen des Niederschlages	Aussehen der Anoden nach der Elektrolyse
	1897	Min.		g							
97	11./2.	10	*A*	0	warm	[(0,97186) 166]	F_5	$^{34}/_{200}$	—	ungestreift	
			B	0	„		F_5	$^{34}/_{200}$	—	unregelmässige Zeichnung	
98	12./2.	40	*A*	0,2	„	306	K_1	$^{120}/_{200}$	2,5	streifig	graubraun
			B	0,2	„	178	F_5	$^{36}/_{200}$	1,4	gleichmässig	
99	13./2.	40	*A*	1,2	„	200	F_5	$^{37}/_{200}$	1,4	streifig	„
			B	1,2	„	203	S_1	$^{9}/_{200}$	neutr.	gleichmässig	grauschwarz
100	16./2.	40	*A*	2,2	„	207	S_1	$^{10}/_{200}$	neutr.	schwach streifig	„
			B	2,2	„	213	L	—	Ag_2O	gleichmässig	
101	16./2.	40	*A*	3,2	„	261	L	—	Ag_2O	verwasch. Streifung	„
			B	3,2	„	299	F_6	$^{24}/_{200}$	Ag_2O	gleichmässig	
102	17./2.	40	*A*	0,5	„	[252 356]	F_6	$^{25}/_{200}$	Ag_2O	feinkörnig; schwach gestreift	„
			B	0,5	„		F_3	$^{6}/_{100}$	3,4	violett streifig; Ring	rothbraun
103	18./2.	40	*A*	1,5	„	365	F_3	$^{7}/_{100}$	3,4	violett	schwach rothbraun
			B	1,5	„	221	F_4	0	2,5	gleichmässig	
104	19./2.	40	*A*	2,4	„	206	F_4	$^{1}/_{100}$	2,5	schwach streifig	grau
			B	2,4	„	245	$K_2 + K_3$	$^{20}/_{400}$	2,5		

Digitized by Google

105	19./2.	40	*B*	3,4	„	[335]	(K_2+K_3)	$^{20}/_{400}$	0,5	gelblich; filzige Nadeln	„
106	22./2.	40	*A*	4,7	„	[241]	F_5	$^{40}/_{200}$	1,4	gleichmässig	„
			B	4,7	„	[258]	F_5	$^{40}/_{200}$	20,0	starke Krystallbildung	bräunlich
107	23./2.	39	*A*	0,4	„	[277]	(K_3+K_4)	$^{21}/_{400}$	0,5	gelblich, streifig	
			B	0,4	„	[294]	L	—	3,9	deutlicher gestreift; nicht violett	
108	24. 2.	40	*A*	1,4	„	298	L	—	3,9	gleichmässig	heller
			B	1,4	„	243	S_2	0	neutr.	schwach streifig	dunkler
109	25./2.	40	*A*	2,3	„	240	S_2	0	neutr.		grau
			B	2,3	„	316	K_1	$^{120}/_{800}$	2,5	„	bräunlich
110	27./2.	40	*A*	3,3	„	229	S_2	0	neutr.		grau
			B	3,3	„	245	L	—	3,7	„	bräunlich
111	4./3.	40	*A*	4,3	„	[215]	S_2	$^{3}/_{300}$	neutr.	nichts Merkwürdiges	grau
			B	4,3	„	[314]	K_1	$^{120}/_{800}$	2,5	schwach gelblich	„
112	4./8.	40	*A*	0,5	„	239	S_1	$^{11}/_{200}$	neutr.	gleichmässig	„
			B	0,5	„	279	K_1	$^{120}/_{800}$	2,5	schwach streifig	
113	5./8.	40	*A*	0,2	„	245	K_2+K_3	$^{23}/_{400}$	0,5	gleichmässig	„
			B	0,2	„	219	S_1	$^{12}/_{200}$	neutr.	schwach streifig	
114	6./8.	40	*A*	1,1	„	242	S_1	$^{13}/_{200}$	„	unten schwach streifig	„
			B	1,1	„	190	K_4	0	„		
115	7./8.	40	*A*	2,1	„	201	S_2	$^{4}/_{300}$	„		
			B	2,1	„	201	S_2	$^{4}/_{300}$	„		

Digitized by Google

IV. Discussion der Versuchsergebnisse.

Obgleich die Versuche sämmtlich mit gleicher Sorgfalt angestellt sind, so zeigen die Ergebnisse doch erhebliche Unterschiede. Der kleinste Werth des Niederschlages ist 0,97134 g (Versuch 21), der grösste 0,97473 g (Versuch 68). Wenn der Grund für die Unterschiede auch nicht überall mit Sicherheit angebbar ist, so liefert das umfangreiche Material doch manche Fingerzeige, wie sich gröbere Abweichungen vermeiden lassen und auf welchem Wege man vielleicht später zur Klarstellung einiger noch dunkler Vorgänge gelangen kann.

1. *Genauigkeit der Versuche.* Für die Discussion der Ergebnisse ist es zunächst wichtig, zu wissen, welche Genauigkeit sich unter Innehaltung völlig gleicher Verhältnisse erzielen lässt. Hierzu sollen die Zahlen herangezogen werden, die während eines Versuches mit den annähernd gleichen Tiegeln *A* und *B* gewonnen wurden. Die benutzte Lösung, die Art des Auswaschens der Niederschläge und die Beschaffenheit der Kathodenfläche (ob Platin oder Silber) spielen hier keine Rolle, vorausgesetzt, dass sie bei beiden Tiegeln gleich waren. Für sämmtliche Versuche, die sich hier anführen lassen, sind im Folgenden die Differenzen zwischen den Niederschlägen in $^1/_{100}$ mg angegeben.

Nr.	2	3	12	13	14	15	16	17	97	106	115
A—*B*	+11	−3	−5	0	+3	+1	+5	−2	+20	−17	0

Unter völlig gleichen Verhältnissen lässt sich demnach mit dem Voltameter eine Uebereinstimmung auf etwa $^1/_{10\,000}$ erreichen.

Nicht so gut stimmen die Tiegel *A* und *C* unter sonst gleichen Verhältnissen.

Nr.	6	7	20	21	22	23	24	25	29
A—*C*	−10	+18	−38	−12	−12	−12	+38	+35	−6

Eine Abweichung im bestimmten Sinne lässt sich jedoch nicht nachweisen.

2. *Einfluss des Auswaschens.* Von Wichtigkeit sind weiter die Unterschiede, die die Niederschläge nach kalter bez. warmer Behandlung aufweisen, wenn sie unter völlig gleichen Verhält-

Digitized by Google

nissen ausgeschieden sind. Da zwischen den Tiegeln *A* und *C* kein regelmässiger Unterschied besteht, sind auch die Versuche mit herangezogen, bei denen diese beiden gleichzeitig eingeschaltet waren.

Nr.	34	35	36	45	46	47	48	Mittel
kalt—warm	+11	+45	+67	+22	−24	+34	+39	+28

Die Zahlen stimmen wenig überein, einmal findet sogar eine Abweichung im entgegengesetzten Sinne statt. Im Mittel ergiebt sich bei warmer Auswaschung ein um 0,28 mg kleinerer Niederschlag als bei kalter. Da sich während der einstündigen Behandlung in heissem Wasser 0,1—0,2 mg Silber lösen, so scheint also bei nur kalter Auswaschung im Mittel etwa der gleiche Betrag Nitrat im Niederschlage eingeschlossen zu bleiben.

3. *Niederschläge auf Platin und auf Silber.* Eine weitere Frage, die schon häufiger aufgeworfen ist, betrifft etwaige Unterschiede zwischen Niederschlägen, die direct auf Platin oder auf bereits vorhandenem Silber gebildet sind. Es scheint, als verhielten sich die verschiedenen Lösungen in dieser Beziehung nicht gleich. Versuch 81 ist mit frischer Lösung angestellt; hier war der Niederschlag auf blankem Platin um 0,19 mg leichter als auf Silber. Die häufiger elektrolysirte Lösung F_5 lieferte nach Versuch 82 auf Platin 0,33 mg weniger als auf Silber. Die saure Lösung L, die, wie bei Versuch 107 bestimmt, 3,9 mg HNO_3 auf 1 g $AgNO_3$ enthielt, ergab nach Versuch 95 auf Platin 0,16 mg weniger als auf Silber, während die Lösung F_5, die seit dem eben erwähnten Versuch 81 häufiger elekrolysirt war und dadurch, wie später (Versuch 98) festgestellt, 1,4 mg HNO_3 auf 1 g $AgNO_3$ enthielt, nach Versuch 96 auf Platin 0,91 mg weniger als auf Silber lieferte.

Besonders auffällig sind die Unterschiede zwischen den auf Silber und auf Platin gebildeten Niederschlägen während der Versuche 66 bis 71, wo eine saure Lösung in dem einen und eine mit Ag_2O versetzte Lösung in dem anderen Tiegel elektrolysirt wurde. Die mit Ag_2O versetzte Lösung liefert bei zunehmender Dicke der Silberschicht im Tiegel wachsende Werthe des Niederschlages und nach Entfernung des Silbers aus dem Tiegel wieder den ursprünglichen niedrigen Werth.

Digitized by Google

Die Niederschläge aus der sauren Lösung zeigen ebenfalls eine Zunahme, die aber weniger regelmässig ist; Versuch 71 kann hier nicht als Controle für 66 gelten, da zuvor der Lösung mehr Säure zugesetzt war. Von der Annahme ausgehend, dass sich der Unterschied besonders zu Anfang der Elektrolyse geltend machen würde, wurde die Dauer der Elektrolyse für Versuch 73 nur auf 20 Minuten bemessen. Die gewonnenen Zahlen unterscheiden sich um 0,56 mg im früher beobachteten Sinne.

Ferner sind hier die Versuche 91 bis 94 anzuführen, die mit zwei Ag_2O-haltigen Lösungen verschiedener Herkunft angestellt wurden. Die Lösung L scheint darnach den früher beobachteten Unterschied nicht mehr zu liefern, bei Lösung F_6 zeigt er sich deutlich und beträgt nach Versuch 91 0,60 mg und, wenn man 93 und 94 vergleicht, 1,15 mg.

Ein weiterer Anhalt dafür, dass auf Platin weniger als auf Silber ausgeschieden wird, scheint mir auch im Folgenden zu liegen. Die Versuche, die deshalb nicht unter die normalen (p. 33) gerechnet sind, da bei ihnen Platin die Kathode bildete, die sonst aber den normalen Bedingungen entsprechen (es sind dies die Versuche 26_1, 39_1, 49_1, 57_1, 59 und 81_1), liefern als Mittelwerth 0,97186 g, während die normalen 0,97219 g ergeben.

Nach allem diesen scheint ein derartiger Unterschied zwischen Platin und Silber thatsächlich zu bestehen. Auf Verluste beim Auswaschen ist er nicht zurückzuführen; vielleicht ist er in der Verschiedenheit der Oberflächen, die beim Platin glatt und beim Silber rauh ist, begründet. Die Versuche 31 bis 33 und 51, die zur Aufklärung mit einem Silbertiegel *D* angestellt wurden, missglückten, da sich in demselben kein festhaftender Niederschlag erzielen liess, was an der besonderen Beschaffenheit der Oberfläche gelegen haben muss.

4. *Häufig elektrolysirte und saure Lösungen.* Eine wichtige Thatsache, die mir erst im Laufe der Versuche unzweifelhaft wurde, besteht darin, dass die Lösungen, wenn sie häufiger zur Elektolyse benutzt sind, für die gleiche Strommenge schwerere Niederschläge liefern als frische Lösungen. Die schwereren Niederschläge sind schon äusserlich durch die Verticalstreifung

Digitized by Google

zu erkennen, über die auch Versuche von Hrn. Behn[1]) vorliegen, und durch ihre Neigung zur Bildung von groben Krystallen und Nadeln, während bei den aus frischen Lösungen gewonnenen Niederschlägen die Kathodenfläche mit feinen Krystallen gleichmässig bedeckt ist. Wenn auch nicht alle Lösungen den gleichen Grad der Veränderlichkeit zeigen, so ist doch nach den Beobachtungen an dem Bestehen einer solchen nicht zu zweifeln. Rodger und Watson[2]) haben bereits auf diese Veränderlichkeit des Elektrolytes hingewiesen, wovon weiter unten die Rede sein wird.

Betrachtet man zunächst die Versuche 12—30, die in die Zeit vom 21. Februar bis 29. April 1896 fallen, und stellt die Niederschläge aus der stark elektrolysirten Lösung K_1 und aus den verhältnissmässig wenig gebrauchten Lösungen K_2 und K_3 einander gegenüber, so ergiebt sich noch kein Unterschied in dem angegebenen Sinne. Unter Ausschluss der Niederschläge, die auf Platin gebildet sind, liefert die Lösung K_1 nach den Versuchen 14, 15, 20, 23, 27_2, 29 und 30 als Mittelwerth 0,97208 g, während er für die Lösungen K_2 und K_3 nach den Versuchen 13, 17, 24 und 25 0,97223 g beträgt. Die häufiger gebrauchte Lösung lieferte darnach eher etwas weniger; beide Lösungen liefern nahezu den normalen Werth des Niederschlages. Dass die Lösung K_1, trotzdem sie am Ende der Versuchsreihe bereits 11 g Silber auf 100 ccm Lösung geliefert hatte, noch nicht wesentlich geändert war, beweisen auch die Versuche 18, 19, 27 und 28, wo sie entweder mit K_2 oder mit der frischen Lösung F_1 direct verglichen wurde. Nur Versuch 26 scheint dagegen zu sprechen, er ist jedoch nicht beweiskräftig, da auf Platin und auf dünnen Silberbezügen gerade mit frischen Lösungen auch sonst sehr kleine Werthe gefunden sind (Versuch 57, 58 und 79).

Ein anderes Verhalten zeigt die Lösung K_1 bereits in der Versuchsreihe 34 bis 44, die in die Zeit vom 25. Juni bis 4. Juli 1896 fällt. Die auf Platin gebildeten Niederschläge sind wieder von der Betrachtung ausgeschlossen. Für die Lösung K_1, aus der am Ende der Versuchsreihe 13 g Silber auf 100 ccm aus-

1) Behn, Wied. Ann. **51**. p. 105. 1894.
2) Rodger und Watson, Phil. Trans. **186**. II. p. 631. 1895.

Digitized by Google

geschieden war, ergiebt sich nach den Versuchen 35_2, 38_2, 40_2, 41_1, 42_1, 43_1 und 44_1 als Mittelwerth des Niederschlages 0,97271 g, während die gleichzeitig benutzte, weniger häufig elektrolysirte Lösung F_2 nach den Versuchen 40_1, 41_2, 42_2, 43_2 und 44_2 als Mittelwerth 0,97209 g, also nahezu den Normalwerth liefert. Die Niederschläge aus K_1 zeigten häufiger die verticale Streifung und stimmten ihrem Gewichte nach wenig untereinander überein.

Noch stärker verändert zeigt sich die Lösung K_1 in der Versuchsreihe 45 bis 51 vom 16. bis 24. September 1896, an deren Ende sie 14 g Silber auf 100 ccm geliefert hat. Der Niederschlag ist stark streifig, enthält einzelne stark hervortretende Nadeln und beträgt nach den Versuchen 46_1, 47_1 und 48_1 im Mittel 0,97298 g, also fast $^1/_{1000}$ mehr als aus frischer Lösung.

Die aus Frankfurter Krystallen hergestellten Lösungen zeigten eine stärkere Veränderlichkeit. F_1 liefert in Versuch 38, nachdem erst 6,5 g Silber auf 100 ccm aus ihr ausgeschieden waren, bereits einen stark streifigen Niederschlag von 0,97302 g bei dem zum ersten Male am Boden des Tiegels ein violetter Fleck beobachtet wurde, von dem später noch mehr die Rede sein wird. Aehnlich verhalten sich die Lösungen F_5 während der Versuche 57 bis 60, 62 und 63 und F_2 während der Versuche 74 bis 78. Letztere ist bei Versuch 79 und 80 direct mit dem bis dahin ungebrauchten Theile desselben und in Versuch 83 mit einer frischen Lösung von Schering verglichen. Darnach liefert sie, nachdem etwa 5 g Silber auf 100 ccm aus ihr ausgeschieden waren, bereits nahezu $^1/_{1000}$ mehr als die frischen Lösungen. Die Lösungen F_4 und F_6 kommen hier nicht in Betracht, da ihnen HNO_3 bez. Ag_2O zugesetzt ist.

Die Lösungen von Schering erschienen weniger veränderlich, wie die Versuche 99 und 100 zeigen.

Es dürfte somit trotz einiger Ausnahmen als erwiesen gelten, dass die Lösungen bei häufiger Elektrolysirung immer grössere Niederschläge für die gleiche Strommenge liefern, die sich schon äusserlich durch die Streifung zu erkennen geben. Der Unterschied zwischen frischen und gebrauchten Lösungen erreicht $^1/_{1000}$ des Betrages und zwar bei einigen Lösungen schneller als bei anderen.

Digitized by Google

Auch Rodger und Watson haben, wie bereits oben erwähnt, Unterschiede bis $^1/_{1000}$ in der Menge des Silberniederschlages aus frischen und häufiger gebrauchten Nitratlösungen gefunden. Sie benutzten allerdings zur Elektrolyse Ströme von 5 Amp. bei 250 qcm Kathoden- und bei 22 qcm Anodenfläche. Sie vermuthen, dass sich während der Elektrolyse basische Verbindungen bilden, und führen dabei an, dass auch von mir[1]) grössere Niederschläge aus Lösungen, die mit Ag_2O gesättigt waren, als aus neutralen erhalten sind.

Durch diese Anschauung beeinflusst, beschloss ich, die häufig elektrolysirte Lösung K_1 von Kahlbaum mit Ag_2O zu behandeln, um dann eine weitere Vergrösserung der Niederschläge zu erzielen. Die Lösung wurde in zwei Theile getheilt; der eine blieb unverändert, der andere wurde mit Ag_2O digerirt, das mit Hülfe von NaOH gefällt und gut ausgewaschen war. Die Ag_2O-haltige Lösung wurde hier, wie auch bei allen späteren Versuchen, vor der Eintüllung in die Tiegel sorgfältig filtrirt und nach Gebrauch wieder zu der übrigen mit Ag_2O versetzten Lösung geschüttet.

Diese beiden Lösungen wurden in Hintereinanderschaltung elektrolysirt. Das Ergebniss entsprach nicht den Erwartungen. Nach den Versuchen 52 bis 54 ist der Niederschlag aus den mit Ag_2O digerirten Theilen im Mittel um $^6/_{10000}$ leichter als der aus dem unveränderten Theile der Lösung K_1 und zeigt nicht mehr die Streifung des letzteren, sondern setzt sich gleichmässig ab. Die Versuche 55 und 56 zeigen, dass diese Veränderung nicht auf die beim Digeriren der Lösung angewandte Wärme zurückzuführen ist. Die Vergleiche der beiden Lösungen mit der frischen Lösung F_3 in den Versuchen 57 und 58 ergaben in jedem Falle einen beträchtlichen Unterschied gegen F_3. Die Niederschläge aus beiden Theilen von K_1 haben ziemlich schwankende Werthe, die von der bereits im Tiegel befindlichen Silbermenge abzuhängen scheinen. Nach dem ersten Versuche dieser Reihe wurde der unveränderte Theil der Lösung K_1 mit Lackmuspapier auf Neutralität geprüft und erwies sich als deutlich sauer. Eine spätere Titrirung dieser Lösung mit NaOH (vgl. Versuch 98) ergab 2,5 mg HNO_3 auf 1 g

1) K. Kahle, Rep. Brit. Assoc. 1892. p. 148.

Digitized by Google

$AgNO_3$. Diese Säure muss in der ursprünglich neutralen Lösung während der Elektrolyse entstanden sein, indem ein Theil der NO_3-Ionen unter Mitwirkung des Wassers HNO_3 gebildet hat, entweder dadurch, dass direct ein Theil der Anode oxydirt wird, oder dadurch, dass aus dem Nitrat der Lösung Ag_2O_2 gebildet wird, das sich an der Anode abscheidet. Auf diese Weise entstehen an der Anode die stets bei der Elektrolyse des Silbers beobachteten grauen oder schwarzen Bezüge, die Oxydationsproducte des Silbers enthalten und deren Bildung ohne gleichzeitige Entwickelung freier Säure unmöglich ist.

Trotzdem der Elektrolyt also freie Säure enthält, liefert er dennoch mehr Silber als im neutralen Zustande. Es fragt sich, ob auch Lösungen, denen absichtlich freie Säure zugesetzt ist, dieses merkwürdige Verhalten zeigen. Zur Aufklärung dieser Frage wurden die 200 ccm der Lösung F_3, aus der bisher 2 g Silber ausgeschieden waren, in zwei gleiche Theile getheilt, die in Hintereinanderschaltung mehrere Male (Versuch 59, 60, 62, 63) elektrolysirt wurden; dem einen Theil F'_3 wurde dabei von Mal zu Mal mehr Säure zugesetzt. Die anfangs normalen Beträge der Niederschläge nehmen im Laufe der Versuche zu, und zwar die aus der sauren Lösung schneller als aus der neutralen. Nach Zusatz von 1 mg HNO_3 zu F'_3 bildete sich aus ihr ein Niederschlag von braunvioletter Färbung, die zum ersten Male bei Versuch 38 allerdings nur an einer Stelle des Bodens beobachtet war. Auch in diesem Falle macht sich die Färbung besonders am Boden bemerkbar. Bei den späteren Versuchen wurde meistens in der Mitte der verticalen Tiegelwandung ein deutlich ausgeprägter, horizontal um den ganzen Tiegel laufender braunvioletter Ring beobachtet, der nach dem ebenfalls gefärbten Boden des Tiegels zu verschwimmt und nach oben schärfer abgegrenzt ist. Die Färbung bleibt auch nach dem Entleeren der Tiegel bestehen, geht aber, wenn man die Tiegel unter Wasser erhitzt, bei etwa 30° zunächst in Gelb über und verschwindet bei etwa 40° gänzlich. Nach dem Auswaschen und Trocknen unterscheiden sich die früher gefärbten Niederschläge nicht von den normalen; nur am Boden der Tiegel blieben häufiger trübe Flecke ohne metallischen Glanz zurück. Auch die Anoden

Digitized by Google

nehmen in den sauren Lösungen während der Elektrolyse ein anderes Aussehen als die in neutralen Lösungen an; in ersteren färben sie sich rostbraun, in letzteren bekanntlich grau. Der braune Bezug haftet weniger fest als der graue.

Die Lösung F'_3 verlor die eben geschilderten Eigenschaften auf Zusatz von Ag_2O, während die Lösung F_3 auf Zusatz von Säure sofort in den früheren Zustand von F_3 überging. Dies beweist Versuch 64, wo F'_3 einen ungefärbten Niederschlag von nahezu normalem Werthe, F_3 dagegen einen gefärbten, um 2,11 mg schwereren Niederschlag lieferte.

Diese Beobachtung wurde durch die Versuche 65 bis 72 an der Lösung L bestätigt, die durch Zusammengiessen von F_1, F_2 und F'_3 entstanden und mit Ag_2O versetzt ist. Ein Theil derselben ist hernach angesäuert und liefert farbige, abnorm schwere Niederschläge, nachdem 2 mg HNO_3 auf 1 g $AgNO_2$ zugesetzt waren, während aus der Ag_2O-haltigen Lösung ungefärbte, gleichmässige Niederschläge entstehen, die mit zunehmender Dicke des Niederschlages schwerer werden. Die farbigen Niederschläge wurden später auch bei Lösung L in Versuch 95 und bei Lösung F_3 in Versuch 102_2 und 103_1 beobachtet.

Nicht im Einklang hiermit stehen die Ergebnisse der Versuche 74 bis 83. Zur Bestätigung der früheren Erfahrungen sollten hier zwei Lösungen gleicher Herkunft F_4 und F_5 (einer späteren Sendung krystallisirten Nitrats aus Frankfurt entstammend), von denen die erstere angesäuert, die letztere im ursprünglichen Zustande war, miteinander verglichen werden. Wider Erwarten änderte sich jedoch die ursprüngliche neutrale Lösung bei wiederholter Elektrolysirung schneller als die angesäuerte, mit der sich auch nicht die früher beobachtete Färbung des Niederschlages erzielen liess. Dass sich aus der Lösung F_5 in Folge der wiederholten Elektrolyse erheblich mehr Silber ausschied, wurde auch durch Vergleich mit dem noch nicht elektrolysirten Theile von F_5, sowie mit einer frischen Lösung aus Schering'schen Krystallen in den Versuchen 79 bis 83 festgestellt.

Eine zuverlässige Erklärung dieser verwickelten Vorgänge zu geben, ist mir nicht möglich. Die Annahme von Rodger und Watson, dass die Zunahme des Niederschlages aus

Digitized by Google

häufiger gebrauchten Lösungen auf die Bildung von Ag_2O in den Lösungen zurückzuführen sei, scheint mir jedoch wenig begründet, da die Lösungen bei häufiger Elektrolyse sauer werden und da ein gleichzeitiges Vorhandensein von Ag_2O und freier Säure nicht denkbar ist. Diese Säurebildung (p. 28) dürfte auf die unvollständige Auflösung der Anode zurückzuführen sein. Vielleicht gehen die hier gebildeten Verbindungen, die nach neueren Untersuchungen[1]) nicht einfach aus Ag_2O_2 bestehen, sondern wesentlich verwickeltere Zusammensetzung besitzen sollen, theilweise in Lösung und werden dann auch elektrolysirt unter Abscheidung von Sauerstoffverbindungen des Silbers. Eine andere Möglichkeit wäre, dass sich, ähnlich wie Foerster und Seidel[2]) bei der Elektrolyse des Kupfersulfats beobachteten, auch bei der Elektrolyse des Silbernitrats Verbindungen mit Silberionen von geringerer Werthigkeit als die normalen bildeten.

5. *Farbige Niederschläge.* Weiter bleibt vorläufig die Frage offen, ob die farbigen Niederschläge dieselbe Entstehungsursache haben, wie die ungefärbten Niederschläge von zu hohem Gewicht, und sich nur bei Verstärkung des für die letzteren erforderlichen Zustandes der Lösung bilden, oder ob hier eine ganz neue Erscheinung vorliegt. Dass die Bildung der farbigen Niederschläge mit den Vorgängen an der Anode zusammenhängt, dafür scheint mir folgendes zu sprechen. Sie bilden sich nur in der unteren Hälfte des Tiegels, wohin die an der Anode in Lösung gegangenen Nebenproducte durch die von der Anode abfliessende concentrirte Lösung hauptsächlich geführt werden. Ferner treten sie nicht auf, wenn man die abnorme Lösung in einem Hebervoltameter elektrolysirt, in dem die an der Anode gelösten Stoffe nicht zur Kathode gelangen können.

Dies beweist folgender am 21. November 1896 angestellter Versuch. Tiegel *A* war mit einem kleinen Becherglase, das

1) Sie bestehen vermuthlich nach Šulc, Zeitschr. f. anorg. Chem. **12.** p 89. 1896 aus $3Ag_2O$, $AgNO_3$. nach Mulder und Heringa, Journ. Chem. Soc. Abstr. **70.** II. p. 561. 1896 aus $2Ag_2O_4$, $AgNO_3$ oder $3Ag_2O_2$, $AgNO_3$.

2) Foerster und Seidel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **14.** p. 106. 1897

Digitized by Google

die Anode enthielt, durch einen 3 cm langen und 1 cm weiten Heber verbunden, der ebenso wie die beiden Gefässe mit der Lösung gefüllt war. In Hintereinanderschaltung hiermit befand sich Tiegel *B* in üblicher Anordnung. Beide Voltameter waren mit der Lösung L beschickt, die 20 mg HNO_3, auf 1 g $AgNO_3$ enthielt, und wurden 40 Min. lang von einem Strom von 0,3 bis 0,4 Amp. durchflossen. An der Kathode des Hebervoltameters wurde dabei 0,87306 g ungefärbtes Silber, im gewöhnlichen Voltameter 0,87350 g gefärbtes Silber abgeschieden. Die Zahlen sind mit den übrigen nicht vergleichbar, da bei diesem Versuche das Clarkelement nicht compensirt wurde.

Es mag hier noch Erwähnung finden, dass die Lösungen die Eigenschaft, farbige Niederschläge zu bilden, bei längerem Digeriren mit fein zertheiltem Silber verlieren. Die Lösung L, die am 8. Februar 1897 (Versuch 95) noch den farbigen Niederschlag lieferte, war am 22. Februar 1897 20 Stunden bei etwa 90° mit Silberspähnen digerirt, wodurch sich ihr Säuregehalt nicht wesentlich änderte. Nach Versuch 107_2 und 108_1 besitzt der aus ihr nach dieser Behandlung abgeschiedene Niederschlag allerdings noch den hohen Werth, aber nicht mehr die früher beobachtete violette Färbung.

6. *Silberoxydhaltige Lösungen.* Schliesslich mögen noch einige Worte über die Ag_2O-haltigen Lösungen folgen. Wenn es auch möglich war, durch Digeriren der abnormen Lösungen mit Ag_2O die Entstehung der farbigen Niederschläge zu verhindern, so lieferten die Ag_2O-haltigen Lösungen doch nicht immer die normalen Niederschlagswerthe, sondern zeigten vielmehr, trotz Aufwendung grösster Sorgfalt bei den Versuchen, ein unregelmässiges Verhalten. Die Veränderlichkeit dieser Lösungen mit dem Grade der Elektrolysirung konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die Menge des aus ihnen abgeschiedenen Silbers scheint jedoch stärker, als bei den übrigen Lösungen von der Menge des bereits in den Tiegeln enthaltenen Silbers abhängig zu sein. Auser dem hierfür bereits (p. 23) mitgetheilten Material kann hierfür noch Versuch 101_2 und 102_1 angeführt werden. Unter Ausscheidung derjenigen Versuche, bei denen der Niederschlag auf blankem Platin gebildet war, ergiebt sich aus den Versuchen 54_2, 58_2, 64_1, 65_2, 67_1, 68_1, 69_1, 70_1, 72_1, 84_1, 85_2, 86_2, 87_2, 88_2, 89_1, 90_1, 90_2, 91_2, 92_2,

Digitized by Google

93_2, 94_2, 100_2. 101_1, 101_2 und 102_1 als Mittelwerth des Niederschlages aus Ag_2O-haltigen Lösungen 0,97257 g gegenüber 0,97219 g als Mittelwerth aus normalen Lösungen. In guter Uebereinstimmung hiermit habe ich bei früher angestellten Versuchen[1]) aus Ag_2O-haltigen Lösungen im Mittel einen um $^5/_{10000}$ schwereren Niederschlag als aus normalen Lösungen gefunden.

Die im Vorigen behandelten Fragen über die Fehlerquellen des Silbervoltameters sind selbst durch das umfangreiche Beobachtungsmaterial grösstentheils nicht endgültig so weit beantwortet, dass nun eine abgeschlossene Vorschrift für den Gebrauch des Silbervoltameters gegeben werden könnte. Als Grundlage für die Systematik weiterer Messungen in diesem Sinne werden sie jedoch von Werth sein.

V. Clarkelemente.

Es fragt sich jetzt, welcher Werth der elektromotorischen Kraft des Clarkelementes kann nach den angestellten Versuchen als der zuverlässigste gelten. Zur Bestimmung dieses Werthes sind diejenigen Versuche heranzuziehen, bei denen die oben besprochenen Fehlerquellen möglichst vermieden waren. Es sind daher nur diejenigen Versuche berücksichtigt, bei denen die folgenden Bedingungen erfüllt gewesen sind:

Der Niederschlag war auf einem bereits im Tiegel vorhandenen Niederschlag gebildet, letzterer überstieg jedoch nicht 4 g.

Die Niederschläge waren erst wiederholt kalt ausgespült und standen dann 1 Stunde lang in heissem Wasser von etwa 80°.

Die zur Elektrolyse benutzte 20procentige Lösung hatte nicht mehr als 2 g Silber auf 100 ccm geliefert. Die Grenze ist hier sehr niedrig gesetzt wegen der starken Veränderlichkeit der aus Frankfurter Krystallen hergestellten Lösungen.

Diesen Bedingungen entsprechen die 26 in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuche.

---

1) K. Kahle, Rep. Brit. Assoc. 1892. p. 148.

Digitized by Google

Normale Versuche.

Versuch Nr.	Silberniederschlag für 40 Min. in g	Δ $^1/_{100}$ mg	Versuch Nr.	Silberniederschlag für 40 Min. in g	Δ $^1/_{100}$ mg	Versuch Nr.	Silberniederschlag für 40 Min. in g	Δ $^1/_{100}$ mg
24_1	0,97263	+ 44	58_1	0,97187	− 32	83_1	0,97207	− 12
24_2	215	− 4	59_2	202	− 17	84_2	210	− 9
25_1	252	+ 33	60_2	249	+ 30	85_1	234	+ 15
25_2	217	− 2	74_2	202	− 17	108_2	243	+ 24
27_1	190	− 29	75_2	246	+ 27	109_1	240	+ 21
40_1	235	+ 16	76_2	280	+ 61	110_1	229	+ 10
41_2	216	− 3	79_2	165	− 54	114_2	190	− 29
42_2	200	− 19	81_2	210	− 9	115_1	201	− 18
43_2	207	− 12				115_2	201	− 18

Hieraus ergiebt sich für die normalen Niederschläge der Mittelwerth 0,97219 g, der oben schon häufiger zum Vergleiche mit anderen Niederschlägen angezogen ist. Der mittlere Fehler einer Bestimmung ist $\pm$ 0,27 mg, der des Mittelwerthes $\pm$ 0,05 mg.

An diesem Werthe ist zur Berechnung der elektromotorischen Kraft des Clarkelementes wegen der Wägung in Luft (p. 4) eine Correction von − 0,03 mg und wegen der Löslichkeit des Silbers in heissem Wasser (p. 8) eine solche von + 0,14 mg angebracht. Als Silberniederschlag für 40 Minuten ist unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen also

$$p = 0{,}9723 \text{ g}$$

in Rechnung zu setzen. Der Widerstand, an dessen Enden das Clarkelement compensirt wurde, beträgt nach Vergleichungen mit den Normalen der Reichsanstalt[1])

$$w = 4{,}00002 \text{ int. Ohm bei } 20^\circ.$$

Unter Einführung des gesetzlich festgelegten Silberäquivalents von 1,118 mg/sec ergiebt sich für die elektromotorische Kraft des Clarkelementes bei 0°:

1) **Jaeger u. Kahle**, Wied. Ann. **64.** p. 456. 1898.

Digitized by Google

$$e_0 = \frac{972{,}3 \times 4{,}00002}{1{,}118 \times 60 \times 40}$$

$$= 1{,}4494_5 \text{ int. Volt}$$

und $$e_{15} = 1{,}4330_5 \text{ int. Volt}$$

unter Einführung der in der Reichsanstalt[1]) bestimmten Differenz von 0,0164 int. Volt zwischen der elektromotorischen Kraft bei 0° und bei 15°.

VI. Cadmiumelemente.

Im Anschluss hieran möchte ich noch das Ergebniss einer silbervoltametrischen Bestimmung des Cadmiumelementes bei 20° mittheilen, die die Herren Jaeger und Diesselhorst im Januar 1898 in der Reichsanstalt ausgeführt und mir freundlichst zur Verfügung gestellt haben. Die Versuche sind nach demselben Verfahren und unter Innehaltung wesentlich gleicher Bedingungen, wie die hier als normal bezeichneten, durchgeführt. Als Compensationswiderstand wurde dieselbe 4 Ohm-Büchse benutzt. Das eine der beiden hintereinander geschalteten Voltameter bildete Tiegel *A*. Das zweite *C'* war eine flache Platinschale von etwa 70 qcm Kathodenfläche. Damit das Silber besser haftete, waren beide Tiegel leicht angeätzt. Der Elektrolyt war eine 20procentige Lösung von Kahlbaum'schen Nitratkrystallen. Die Tiegel enthielten stets 75 ccm derselben. Die Anoden waren stabförmig und hatten annähernd dieselben Abmessungen, wie die von mir benutzten. Der Strom besass eine Stärke von etwa 0,25 Amp., und wurde eine Stunde geschlossen gehalten, sodass jedesmal etwa 1,025 g Silber niedergeschlagen wurde. Nachdem die Niederschläge kalt abgewaschen waren, wurden sie etwa $^1/_2$ Stunde in Wasser von etwa 70° belassen. Die wegen der Löslichkeit des Silbers anzubringende Correction wurde unter diesen Umständen zu 0,03 mg bestimmt. Die Versuche lassen sich paarweise zusammenfassen. Beim ersten (Reihe 1 der Tabelle) wurde ein Niederschlag aus einmal benutzter Lösung auf blankem Platin gebildet, beim zweiten (Reihe 2 der Tabelle) wurde auf diesem Niederschlag ein zweiter aus frischer Lösung erzeugt.

1) Jaeger u. Kahle, Wied. Ann. 65. p. 926. 1898.

Digitized by Google

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Die angegebenen Zahlen sind auf einen Mittelwerth der ektromotorischen Kraft reducirt, der durch Vergleichung einer grossen Zahl von Elementen gefunden wurde.

Voltametrische Bestimmung des Cadmiumelementes von Jaeger und Diesselhorst.

Versuch-Nr.	Tiegel	E. M. K. des Cadmiumelementes bei 20°	
		Reihe 1	Reihe 2
1	*A*	1,01863	1,01850
	C	60	64
2	*A*	45	47
	C	35	31
3	*A*	34	54
	C	40	56
4	*A*	35	53
	C	45	66
Mittel	*A*	1,01844	1,01851
	C	1,01845	1,01854

Als Gesammtmittel ergiebt sich aus diesen Versuchen demnach für die elektromotorische Kraft des Cadmiumelementes bei 20°

$$e = 1{,}0184_8 \text{ int. Volt.}$$

Die Zahlen zeigen wohl deshalb eine bessere Uebereinstimmung unter einander als die vorigen (die grösste Abweichung im Mittel bleibt unter $^2/_{10000}$), weil die Versuche von vornherein unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, während ich erst im Laufe der Versuche bestimmte Regeln für dieselben ermittelte. Es zeigt sich auch hier, dass die auf Platin gebildeten Niederschläge (im Mittel um etwa $^1/_{10000}$) kleiner als die auf Silber ausfallen.

VII. Schlussergebniss.

Durch directe oft wiederholte Vergleichuog der Clark- und Cadmiumelemente[1]) untereinander hat sich als Verhältniss der beiden Elemente ergeben

$$\frac{\text{Clark } 15°}{\text{Cadm. } 20°} = \mathbf{1.40663.}$$

1) Jaeger u. Kahle, Wied. Ann. **65.** p. 926. 1898.

Digitized by Google

Die beiden unabhängig voneinander ermittelten absoluten Ziffern liefern

$$\frac{\text{Clark } 15^\circ}{\text{Cadm. } 20^\circ} = 1{,}40703.$$

Vertheilt man die geringe Differenz unter der Annahme, dass das direct ermittelte Verhältniss den richtigen Werth darstellt, auf die beiden absoluten Zahlen, so ergiebt sich:

$$\textbf{Clark } 15^\circ = \mathbf{1{,}4328_5} \textbf{ int. Volt.}$$

$$\textbf{Cadm. } 20^\circ = \mathbf{1{,}0186_3} \textbf{ „ „}$$

Der diesen Zahlen anhaftende Fehler wird kaum $^2/_{10000}$ betragen.

Ferner erhält man demnach

$$\textbf{Clark } 0^\circ = \mathbf{1{,}4492_5} \textbf{ int. Volt.}$$

Die seiner Zeit von mir vorgenommene absolute Bestimmung dieses Werthes mit Hülfe des Helmholtz'schen Elektrodynamometers (vgl. die Einleitung) ergab

$$\text{Clark } 0^\circ = 1{,}4488 \text{ Volt.}$$

Da bei dieser Bestimmung dieselben Elemente und derselbe Compensationswiderstand benutzt wurden, so lässt sich jetzt aus den hier beschriebenen silbervoltametrischen Messungen das Silberäquivalent für die von mir mit dem Helmholtz'schen Elektrodynamometer bestimmte Stromeinheit ableiten.

Es ergiebt sich

$$E = 1{,}1183 \text{ mg/sec},$$

in guter Uebereinstimmung mit den früher gefundenen Werthen.

(Eingegangen 29. September 1898.)

Digitized by Google

2. *Bestimmung der Dimagnetisirungsconstante (Susceptibilität) einiger Metalle; von Ernst Seckelson.*

1. Die Dimagnetisirungsconstante oder Permeabilität von magnetischen Flüssigkeiten und Gasen ist von G. Quincke[1]) in ausgedehntem Maasse bestimmt worden. Die interessanten Ergebnisse dieser Untersuchungen ermunterten dazu, auch feste magnetische Körper mit der principiell gleichen Methode auf ihr magnetisches Verhalten zu untersuchen. Bis jetzt haben nur einige Untersuchungen sich mit diesem Gegenstand beschäftigt. P. Lenard und Howard bestimmten die Constante für Eisen, Eisenoxyd, Kobalt, Nickel und Wismuth, P. Meyer[2]) mit der gleichen Anordnung für Manganstahl. Ferner hat sich Allan mit Nickel und Eisen beschäftigt, und zuletzt untersuchte M. Weber[3]) dünne Eisendrähte. Sämmtliche Arbeiten wurden im physikalischen Institut der Universität Heidelberg mit der Quincke'schen Anordnung[4]) ausgeführt.

2. In allen diesen Untersuchungen ist der Einfluss des Querschnittes des magnetischen Materiales unberücksichtigt geblieben. Zur Ausfüllung dieser Lücke wurde die vorliegende Untersuchung vorgenommen, und zwar wurden Drähte aus Nickel und Platin, sowie galvanische Niederschläge verschiedener Dicke von Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan untersucht.

Princip der Methode.

3. Seit Faraday[5]) wissen wir, dass auf ein in ein Magnetfeld gebrachtes magnetisches Material eine Druck- oder Zugkraft dadurch ausgeübt wird, dass die Kraftlinien sich zu

1) G. Quincke, Wied. Ann. **24.** p. 385, 1885; **34.** p. 401. 1888.

2) P. Meyer, Dissert., Heidelberg 1889, Elektrotechn. Zeitschr. **10.** p. 582—587. 1889.

3) M. Weber, Wied. Ann. **50.** p. 30. 1895.

4) G. Quincke, Verhdlg. d. 62. Vers. deutscher Naturf. und Aerzte zu Heidelberg p. 210. 1889.

5) Faraday, Exp. Res. p. 1224. 1297. 3266—3268.

Digitized by Google

verkürzen suchen. Diese magnetische Zugkraft p ist nach Maxwell[1]), wenn F den Querschnitt des Materiales, $\mathfrak{K}_1$ die Dimagnetisirungsconstante und H_1 die magnetische Feldstärke bedeuten:

$$(1) \qquad p = \frac{\mathfrak{K}_1}{8\pi} F H_1^2 = \mathfrak{k}_1 F H_1^2.$$

Da aber auch das den Stab umgebende Medium — die Luft — magnetisch ist, so haben wir unter Berücksichtigung dieses Umstandes nach Quincke[2]) zu setzen

$$(2) \qquad p = \frac{\mathfrak{K}_1 - \mathfrak{K}_0}{8\pi} \cdot F H_1^2 = \mathfrak{k} F H_1^2,$$

wo $\mathfrak{K}_0$ die Dimagnetisirungsconstante der atmosphärischen Luft bedeutet. $\mathfrak{K}_0$ nimmt man, wie die Dielektricitätsconstante der Luft, gleich 1 an. Sei nun $\varkappa$ die Susceptibilität (Magnetisirungszahl), dann ist die Dimagnetisirungsconstante

$$(3) \qquad \mathfrak{K}_1 = 1 + 4\pi\varkappa,$$

somit

$$(4) \quad p = \frac{1 + 4\pi\varkappa - 1}{8\pi} F H_1^2 \quad \text{oder} \quad (4\text{a}) \; p = \frac{\varkappa}{2} F H_1^2 = \mathfrak{k} F H_1^2.$$

Kennen wir demnach $\mathfrak{k}$, so giebt

$$5) \qquad 2\mathfrak{k} = \varkappa \quad \text{und} \quad (6) \; 1 + 4\pi\varkappa = 1 + 8\pi\mathfrak{k} = \mathfrak{K}_1,$$

die Susceptibilität $\varkappa$ und die Dimagnetisirungsconstante $\mathfrak{K}_1$. Neuerdings wird $\mathfrak{k}$ häufig in absolutem Maass des C. G. S. = Systems angegeben; dann ist die in Gramm gemessene Druckkraft p noch mit der Schwerkraft g cm sec^{-2} zu multipliciren, um die Kraft in Dynen zu erhalten.

4. Ist der zu untersuchende Körper in Form eines horizontalen Drahtcylinders so aufgehängt, dass sein eines Ende zwischen den Magnetpolen eines Elektromagneten liegt, so tritt beim Magnetisiren eine Verschiebung des Drahtes um s cm ein. Hängt der Draht an Fäden von der Länge l cm, ist sein Gewicht G g, so ist die Zugkraft p auf die Flächeneinheit[3])

$$(7) \qquad \frac{p}{F} = \frac{G}{F} \cdot \frac{s}{l} = \mathfrak{k} H_1^2.$$

1) Maxwell, Elektr. u. Magn., deutsch von Weinstein, **2**. p. 337. 1883.
2) G. Quincke, Wied. Ann. **34**. p. 401. 1888.
3) P. Meyer, Elektrotechn. Zeitschr. **10**. p. 583. 1889.

Digitized by Google

Hieraus ergiebt sich

$$\mathfrak{k} = \frac{G \cdot s}{F \cdot l \cdot H^2}. \tag{8}$$

Die Bestimmung der Grössen G, s, l geschieht nach der nunmehr zu beschreibenden Methode.

Versuchsanordnung.

5. Mit sehr kleinen Abänderungen ist die Anordnung die gleiche, wie sie von P. Meyer benutzt wurde. Zwei vierbeinige Arbeitsböcke[1]) wurden mit den Tischplatten aufeinander geschraubt, sodass die Füsse nach oben und unten lagen (Fig. 1). Am Ende der oberen vier Füsse waren vier Porzellanringe und in den unteren vier Füssen vier drehbare Holzwirbel angebracht. Zwischen je zwei Holzwirbeln war ein dünner Seidenfaden gespannt, der durch die beiden darüberliegenden Porzellanringe gezogen war und zwischen den beiden Porzellanringen eine Schleife bildete. In die beiden Schleifen wurde eine horizontale, 75 cm bis 150 cm lange Glasröhre gelegt, in deren Enden der zu untersuchende dünne Metalldraht mit ein paar Kitttropfen befestigt war. Die Röhre wurde durch Drehen der Wirbel horizontal gestellt, sodass die Drahtspitze sich genau in der Mitte des Magnetfeldes befand. Durch Bleigewichte, welche auf die Glasröhre gehängt wurden, liess sich das Gewicht G und damit die Verschiebung s ändern. Um den Einfluss der bei Temperaturänderungen auftretenden Luftströmungen möglichst zu vermindern, sind auf die Glasröhre zwei Dämpfer aus kreuzförmigen Glimmerplatten aufgeschoben, die in eine Mischung aus gleichen Theilen Olivenöl und Petroleum tauchen.

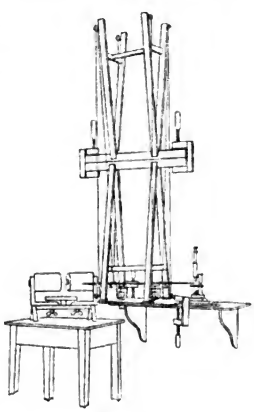


Fig. 1.

1) G. Quincke, Zeitschr. f. den phys. und chem. Unterricht 5. p. 113. 1892.

Digitized by Google

Der Factor G in Gleichung (8) setzt sich demnach aus den Gewichten α) der Glasröhre mit dem Draht, β) der angehängten Bleigewichte, γ) der Dämpfung zusammen. Der Arbeitsbock stand auf einer festen Wandconsole. Der Einfluss der Erschütterungen des Gebäudes wurde durch untergelegte Filzstückchen und Belastung des unteren Arbeitsbockes mit schweren Bleimassen vermindert. Die Verschiebung s cm wurde mit einem Mikroskop mit Ocularmikrometer gemessen, das auf das andere ausserhalb, des Feldes befindliche Drahtende eingestellt wurde. Die Vergrösserungen variirten mit der Dicke des Materiales und der Feldstärke und waren so bemessen, dass 1 mm Verschiebung 13,8—74,3 Scalentheile entsprechen. Wegen der unvermeidlichen Bewegung des pendelnden Systemes empfiehlt es sich, möglichst schwache Vergrösserung zu benutzen. Die Verwendung sehr starker Magnetfelder findet dadurch eine Grenze, dass der magnetische Draht gegen die Pole gezogen wird bis zur Berührung derselben. Andererseits ist bei sehr schwachen Feldern die Verschiebung so klein, dass eine genaue Messung wegen der stets vorhandenen Schwankungen nicht mehr ausführbar ist.

6. Dicke und Querschnitt F wurden aus dem Gewicht, specifischem Gewicht und Länge des Drahtes berechnet. Die Länge des zu untersuchenden Drahtes L cm musste mindestens 40 cm betragen, wie schon aus früheren Versuchen bekannt war. Einige Beobachtungen bei 15—20 cm langen Drähten ergaben völlig unregelmässige und voneinander abweichende Resultate. Das Gesetz $p = \mathfrak{k} H_1^2$ gilt ja nur dann, wenn das eine Drahtende im Magnetfelde H_1 und das andere in einem Felde sich befindet, dessen Grösse gegen H_1 verschwindend klein ist. Sonst ist die obige Formel ungültig. Des Erdmagnetismus wegen wird das hintere Ende niemals im Magnetfeld Null stehen. Wegen der Stärke des benutzten Magnetfeldes H_1 kann aber von dem Einflusse des Erdmagnetismus abgesehen werden.

7. Zur Erzeugung des magnetischen Feldes bediente ich mich eines Ruhmkorff'schen Elektromagneten, wie ihn Quincke[1]) zu seinen Versuchen „Ueber die Messung mag-

1) G. Quincke, Wied. Ann. 1885. p. 347. Man findet daselbst die Angaben der Dimensionen.

Digitized by Google

netischer Kräfte durch hydrostatischen Druck" angewandt hat. Derselbe wurde durch die 36 zellige Accumulatorenbatterie des physikalischen Institutes erregt. Die Spannung betrug bei allen Versuchen 65 — 70 Volt. In diesen Stromkreis wurde ein Kurbelwiderstand, den man von 0,3 Ω bis zu 30 Ω um je 0,3 Ω ändern konnte und ein Stromschlüssel, der sich am Elektromagneten befand, eingeschaltet. Mit Hülfe des obigen Kurbelwiderstandes konnte ich den Strom von 2 — 15 Ampère variiren. Die Pole[1]) bildeten kegelförmige Eisenstücke mit 8 mm weiter centraler Bohrung. Waren die Pole bis gegen 15 mm voneinander entfernt, so war die Grösse der magnetischen Kraft H_1 an verschiedenen Stellen in der Mitte des Magnetfeldes zwischen den Polflächen nahezu constant. Brachte ich die Pole noch näher zusammen, so durfte ich, um ein constantes Feld zu erhalten, nur verhältnissmässig schwachen Erregerstrom benutzen und ging so der Vortheile naher Pole, d. h. grösserer Feldstärken verlustig. Der Abstand der Pole, a mm betrug bei den Versuchen meist ca. 45 mm bis 30 mm, selten 15 mm; die Felder variirten dann zwischen 350 und 5000 Einheiten des C.G.S.-Systemes. Wurden die Pole noch weiter genähert, so schlug schon bei kleineren Feldstärken die Drahtspitze an die Pole an. Feldstärken von ca. 100 Einheiten (C.G.S.) gab ein Logemann'scher permanenter Stahlmagnet.

Messung der Magnetfelder H_1.

8. Die magnetischen Feldstärken H_1 wurden abwechselnd und nebeneinander mittels folgender drei Methoden bestimmt:

1) aus der Drehung φ min. der Polarisationsebene für Natruimlicht[2]) in einer Schwefelkohlenstoffschicht von der Länge l cm. Es ist dann

$$(9)\quad \varphi \text{ min.} = \varrho H_1 . \frac{1}{100}, \qquad \text{daher} \qquad (10)\quad H_1 = \frac{\varphi}{\varrho} \frac{100}{e},$$

wenn noch φ die beobachtete Drehung in Minuten und ϱ das specifische elektromagnetische Drehungsvermögen bedeutet. ϱ

1) G. Quincke, Wied. Ann. **24.** 1885. Tafel 8. Fig. 17d.
2) G. Quincke, Wied. Ann. **24.** p. 607. 1885.

Digitized by Google

wurde nach den Versuchen von Quincke[1]) mit 4,4 min. bei 18° angenommen. Der Schwefelkohlenstoff befand sich in Glasröhrchen[2]), die durch 0,2 mm dicke Deckgläschen geschlossen waren.

2) mit der Stenger'schen[3]) Bifilarrolle: Bei dieser Methode, die die Vorzüge sehr genauer und schnell hintereinander auszuführender Bestimmungen, Leichtigkeit der Handhabung in sich vereinigt und so für die vielen Beobachtungen, die ich vorzunehmen hatte, sich als sehr geeignet erwies, berechnet sich H_1 nach der Formel

$$H_1 = \frac{10 \cdot D}{F \cdot J} \cdot \operatorname{tg} \alpha. \tag{11}$$

Die Windungsebenen der Rolle vom Widerstand $w = 2{,}82\ \Omega$ stehen vertical und parallel den Kraftlinien des Feldes. Durch einen Accumulator wurde ein Strom von J Ampère durch die Rolle geschickt, das Feld erzeugt und dadurch eine Ablenkung um den Winkel α^0 hervorgerufen. Mit D sei die Directionskraft der bifilaren Aufhängung und mit F die Windungsfläche der Rolle bezeichnet. D bestimmt sich aus dem Gewicht P g der pendelnden Masse, der halben oberen Entfernung o cm, der halben unteren u cm und der Länge L_1 cm der bifilaren Aufhängung der Rolle. Es ist dann

$$D = \frac{P \cdot o \cdot u}{L_1}. \tag{12}$$

In den Stromkreis des Accumulators von der elektromotorischen Kraft E Volt war ein Regulirwiderstand $W\ \Omega$ eingeschaltet, um eine passende Ablenkung zu erhalten; dann wird

$$J = \frac{E}{W + w}. \tag{13}$$

Der Drehungswinkel α wurde mit objectiver Spiegelablesung gemessen; es ist hierbei

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{S\,\text{cm}}{2 \cdot r\,\text{cm}}. \tag{14}$$

S cm ist der Ausschlag an der Scala, die um $r = 115$ cm von dem Spiegel entfernt war. Mit Benutzung der Gleichungen (13) und (14) wird

1) G. Quincke, Wied. Ann. **24.** p. 607. 1885.
2) l. c. Tafel 10a. Fig. 6.
3) Fr. Stenger, Wied. Ann. **33.** p. 314. 1888.

Digitized by Google

(15) $$H_1 = 10 \cdot \frac{D}{F} \cdot \frac{(W+w)}{E} \cdot \frac{S}{2r}$$

oder mit Einsetzung der von Hrn. George Allan bestimmten Werthe von D und F wird

(15a $$H_1 = 0{,}8256 \cdot \frac{(W+w)\Omega}{E\,\text{Volt}} \cdot S\,\text{cm}.$$

3) mit dem Quincke'schen[1]) magnetischen Manometer. Befindet sich zwischen den Polen eines Elektromagneten die Kuppe einer magnetischen Flüssigkeit vom specifischen Gewicht σ und der Dimagnetisirungsconstante $\mathfrak{k}$, so steigt in einem magnetischen Felde von der Feldstärke H_1 die Kuppe um h cm. Es gilt dann die Gleichung

(16) $$\mathfrak{k} H_1^2 = h\sigma \qquad \text{oder 16a)} \qquad H_1 = \sqrt{\frac{h\sigma}{\mathfrak{k}}}.$$

Als magnetische Flüssigkeit benutzte ich bei dieser Untersuchung ausschliesslich eine wässerige Lösung von Manganchlorür vom specifischen Gewicht $\sigma = 1{,}3695$ und $\mathfrak{k} \cdot 10^{10} = 293{,}4$. Der Steighöhenunterschied wurde mit einem Kathetometermikroskop, dessen Vergrösserung $\mu = 1$ mm $= 15{,}15$ Scalentheile betrug, abgelesen. Eine Uebersicht über die Messungen und einen Vergleich zwischen den drei Methoden gestatten folgende zwei Zusammenstellungen.

Tabelle 1.

Magnetische Feldstärkenmessung.

Drehung der Polar.-Ebene		Stenger'sche Rolle		Quincke'sches Manometer		Stenger'sche Rolle		
$l = 3{,}027$ cm $\varrho = 4{,}4$ min		$E = 2{,}110$ Volt. $W = 100\,\Omega$					$E = 2{,}081$ Volt	
φ min	H_1	S cm	H_1	h sc	H_1	$W\,\Omega$	S cm	H_1
64,7	319,7	8,16	319,7	20,4	2510	400	15,88	2520
70,2	346,8	8,81	345	29,4	3010	400	19,30	3060
93,6	460,0	10,25	402	46,2	3770	400	23,29	3700
124,8	610	11,0	575	87,2	5260	1000	14,08	5450
140,4	700	15,13	745					
182,4	900	17,76	875					
234,0	1150	22,35	1101					
301.8	1500	32,79	1620					

1) G. Quincke, Wied. Ann. **24.** p. 411. 1885.

Digitized by Google

Vorstehende Tabelle giebt erstens einen Vergleich zwischen den Werthen, die ich aus der Drehung der Polarisationsebene und mit der Stenger'schen Methode erhielt, und zweitens einen Vergleich der Resultate, die mit dem Quincke'schen Manometer und der Stenger'schen Bifilarrolle erhalten wurden.

Durchführung der Messungen zur Bestimmung der Dimagnetisirungsconstante.

9. War der Niederschlag hergestellt, so wurde die Verschiebung, die durch Erregung des magnetischen Feldes eintrat, im Mikroskop gemessen, die zwischen 0,003 mm bis 5,7 mm betrug. Kurz nach dieser Beobachtung wurde mit einer der drei Methoden die magnetische Feldstärke bestimmt. Da schon durch die Untersuchungen von Lenard, Howard, P. Meyer und Allan bekannt ist, dass die Zugkraft bei festen Körpern parallel und senkrecht zu den Kraftlinien verschieden ist, so sind überall für die gleichen magnetischen Feldstärken die Constanten in beiden Richtungen gemessen. Zu diesem Zweck benutzte ich die durchbohrten Pole, sodass der Draht bez. der Glasstab in die Längsrichtung des Elektromagneten gebracht werden konnte. Als Regulirgewichte benutzte ich gewöhnlich zwei Bleicylinder von je 85,20 g, die ganz nahe an den Seidenfaden aufgehängt wurden. Das Gewicht der dämpfenden Glimmerblättchen in Oel betrug 4,337 g.

Bestimmung der Dimagnetisirungsconstante für Eisen.

10. *Herstellung des Untersuchungsmaterials.* Untersucht wurden galvanische Niederschläge von metallischen Eisen auf Kupferdraht vom Durchmesser 0,025 cm. Die Niederschläge wurden mittels folgender Anordnung erhalten: In einem Glase von 55 cm Länge und 2 cm Durchmesser befindet sich ein Hohlcylinder aus Kohle[1]) von 50 cm Länge, 1,5 cm äusserem und 1,0 cm innerem Durchmesser, in dessen Mitte ein Kupferdraht eingehängt werden kann, der an seinem unteren Ende ein mit Quecksilber gefülltes, zugeschmolzenes Glasröhrchen trägt; das Glasröhrchen wurde mit einem Haken in eine Oese am unteren Ende des Kupferdrahtes eingehängt und hielt den

1) Von der Firma Gebr. Siemens & Co., Charlottenburg.

Digitized by Google

Draht gespannt in der Axe des Kohlencylinders. Würde der Draht nicht an allen Stellen gleichen Abstand von der Innenwand des Kohlencylinders haben, so würde der Widerstand der Flüssigkeit und dadurch die Stromstärke nicht überall die gleiche sein, was ungleichmässige Niederschläge zur Folge hat. Als Elektrolyt diente eine 30 procentige wässerige Lösung von Eisenammoniumsulfat.[1]) Der gut durch Wasser gereinigte Kohlencylinder wurde in die Glasröhre geschoben und mittels eines am oberen Ende befestigten Drahtdreieckes gehalten. Die Zuleitung des positiven Stromes zweier hintereinander geschalteter Accumulatoren zur Kohle geschah durch einen blanken Kupferdraht, der fest in eine am oberen Ende des Kohlencylinders eingefeilte Rinne geschraubt wurde. Um ein Berühren der Kohle mit dem centralen Kupferdraht zu verhindern, wird letzterer oben durch einen Kork geführt, der in seiner Mitte und am Rande genügend weit Spielraum hat, um die sich im Bade entwickelnden Gase entweichen zu lassen. Man verbindet den Kupferdraht mit dem negativen Pol zweier hintereinander geschalteter Accumulatoren von ca. 4 Volt Spannung, die Kohle mit dem positiven Pol und schaltet zur Messung der Stromstärke eine Tangentenbussole und zu seiner Regulirung einen Ruhmkorff'schen Kurbelwiderstand ein. Dieser wird so gewählt, dass die Stromstärke für 1 cm^2 der Oberfläche des von dem Elektrolyt benetzten Kupferdrahtes 0,017 Ampère beträgt. Diese letztere ist genau zu wählen, da schon bei etwas grösserem Strome der Niederschlag nicht cohärent und nicht glatt wird, während schwächere Ströme schwammiges Material erzeugen. Die Temperatur des Bades war Zimmertemperatur, also ca. 16° bis 20°. Da sich an der Kathode ausser dem Metall noch ein Gas — wohl Wasserstoff — entwickelte, so konnte die Dicke der Schicht nicht aus der Stromstärke und dem elektrochemischen Aequivalent berechnet, sondern musste aus der Gewichtszunahme, die der Draht erfährt, bestimmt werden. Ein sehr wichtiger Factor zur Erzielung guter, zusammenhängender Niederschläge ist die sorgfältige Reinigung des Kupferdrahtes: Der beschwerte Draht wurde sehr kurze Zeit in verdünnte Salpetersäure gehalten,

1) W. Leick, Dissert., p. 6. Greifswald 1896.

Digitized by Google

abgewaschen, mit Alkohol benetzt, wieder abgewaschen und in dem warmen Luftstrome einer kleinen Spiritusflamme getrocknet. Nun wurde der Draht gewogen und dann in das Bad gesenkt. Die elektrolytische Lösung ist häufig zu erneuern. Mit Hülfe des Widerstandes wird der Strom solange regulirt, bis die aus der Stromdichte berechnete Stromstärke erreicht ist. War die Elektrolyse beendet, so wurde der Draht sogleich aus dem Bade genommen, mit Wasser gewaschen, in einem warmen Luftstrom getrocknet, gewogen und zur Verhütung der Oxydation mit Paraffinöl bedeckt. Gute, d. h. glatte, cohärente Niederschläge erhielt ich z. B. bei folgenden Verhältnissen. (Diese Tabelle enthält gleichzeitig die Grössen für die Herstellung guter Co-, Ni- und Mn-Niederschläge.)

Tabelle 2.

Herstellung von galvanischen Niederschlägen.

Anode: Kohle. Kathode: Cu für Fe, Co, Ni; Pt für Mn-Niederschläge.

Niedergeschlag. Metall	σ	Lösung	O qcm	I Amp.	$\triangle$ Amp.	t Std.	γ g	δ cm	T^0
Fe	7,6	Fe SO_4 $(NH_4)_2$ SO_4 6 aq. 30 proc.	3,57	0,0588	0,017	0,50	0,0310	0,00114	Zimmertemperat.
Co	8,9	Co SO_4 $(NH_4)_2$ SO_4 6 aq. 5,32 proc.	3,93	0,1335	0,036	3,467	0,1352	0,00387	„
Ni	9,1	Ni SO_4 $(NH_4)_2$ SO_4 6 aq. concentrirt	3,69	0,00844	0,0023	1,33	0,0111	0,00036	„
Mn	8,0	300 g $MnCl_2$ + 100 g H_2O + 3 bis 8 g HCl	2,55	0,3049	0,104	0,388	0,00073	0,00005	100°

Hierbei bedeutet: O qcm die Oberfläche des von dem Elektrolyten benetzten Kupferdrahtes. I Amp. die aus dem Reductionsfactor der Tangentenbussole $A = 0{,}001837$ und dem Ausschlag an der Scala berechnete Stromstärke. $\triangle$ Amp. die aus I und O berechnete Stromdichte für 1 qcm. t Stunden die Dauer der Elektrolyse. γ g das Gewicht des nach t Stunden erhaltenen Niederschlages. δ cm die aus γ, O und dem specifischen Gewicht σ des Metalles berechnete Dicke des niedergeschlagenen Metalls. T^0 die Temperatur des Bades.

Digitized by Google

11. Bei der Wahl der Stromdichte spielt wohl die E.M.K. des Elementes Kohle — Eisenammoniumsulfat — Eisen die Hauptrolle, da diese der äusseren E.M.K. entgegengerichtet ist. Die Grössenordnung derselben ergab sich aus folgendem Versuch: In einem länglichen Glase mit Eisenammoniumsulfat diente die Kohle als positiver Pol eines Elementes, dessen anderer Pol aus einem Eisendraht bestand. In dem Stromkreis dieses Elementes befand sich ein Graphitwiderstand von 19770 Ω, eine Pohl'sche Wippe und ein Multiplicator mit 4070 Windungen von 1360 Ω Widerstand, der vor einer Galvanometernadel mit Spiegel in passender Entfernung stand. Die Drehung der Galvanometernadel wurde mit objectiver Spiegelablesung beobachtet. Die Ablenkung durch dieses Element wurde mit der eines Clarkelementes von bekannter E.M.K. unter den gleichen Verhältnissen verglichen. Da sich nun bei dieser Fechner'schen Anordnung die elektromotorischen Kräfte wie die Ablenkungen verhalten, so war die elektromotorische Gegenkraft E Volt bestimmt, die aus folgender Tabelle für alle benutzten elektrolytischen Bäder zu entnehmen ist.

Tabelle 3.

Bestimmung der elektromotorischen Gegenkraft.

— Pol	Flüssigkeit	+ Pol	E Volt
Fe	Eisenammonsulfat	Kohle	0,558
Co	Kobaltammonsulfat	„	0,181
Ni	Nickelammonsulfat	„	0,234
Mn	Manganchlorür	„	0,565

12. *Untersuchung von galvanisch niedergeschlagenem Eisen.* Für den in der beschriebenen Weise mit Fe überzogenen Draht wurde nun die Verschiebung parallel und senkrecht zu den Kraftlinien $s \fallingdotseq$ und $s \perp$ beobachtet; die in den Tabellen angegebenen Werthe sind Mittel aus je 16 Beobachtungen, die folgendermaassen zusammengesetzt sind:

I. 4 Werthe für aufsteigende Feldstärken H_1 bei fortwährendem Wechsel der Stromrichtung.

II. 4 Werthe für fallende Feldstärken H_1.

Digitized by Google

Waren diese Beobachtungen erledigt, so wurde der Draht gedreht, d. h. dort, wo der galvanische Niederschlag aufhörte, wurde mit der Scheere durchgeschnitten, und das bisher hintere Ende des galvanischen Niederschlages als Spitze benutzt und dieselben zweimal vier Werthe beobachtet wie mit der ersten Spitze. Diese vier verschiedenen Ablesungen ergaben aber keine merklichen Differenzen, sodass ich sie zu Mittelwerthen vereinigte. In allen folgenden Tabellen bedeutet noch einmal vollständig zusammengestellt: a mm den Polabstand der durchbohrten Kegelpole des Elektromagneten. $s \fallingdotseq$ mm die Verschiebung parallel zu den Kraftlinien in Millimetern. $s \perp$ mm die Verschiebung senkrecht zu den Kraftlinien in Millimetern. $\mu = 1$ mm die Vergrösserung des Mikroskopes. $s \fallingdotseq / s \perp$ das Verhältniss der beiden Verschiebungen zu einander bez. das Verhältniss der Dimagnetisirungsconstanten. φ min. die beobachtete Drehung bei der Messung der magnetischen Feldstärke durch Drehung der Polarisationsebene. S cm Ablenkung des Lichtstiftes an der Scala bei der Messung mit der Stenger'schen Bifilarrolle. h sc den Steighöhenunterschied beim Quincke'schen Manometer. H_1 die nach einer der drei Methoden bestimmte magnetische Feldstärke im C. G. S.-System. l cm die Länge der Aufhängefäden, sie war bei den Versuchen stets 192 cm. G g das Gewicht des Drahtes, vermehrt um die p. 40 angegebenen Summanden. γ g das Gewicht des galvanischen Niederschlages. $2r$ cm den Durchmesser des Metalles, auf welches das Metall galvanisch niedergeschlagen ist. δ cm die Dicke des galvanischen Ueberzuges. F qcm den Querschnitt des galvanischen Ueberzuges. L cm die Länge des galvanischen Ueberzuges. $\mathfrak{k} \perp$ die Constante, aus der man nach Gleichung (6) p. 38 die Dimagnetisirungsconstante bestimmt, wenn der Draht $\perp$ zu den Kraftlinien steht. $\mathfrak{k} \fallingdotseq$ die gleiche Constante, wenn der Draht parallel zu den Kraftlinien steht, unter der Annahme, dass $p = \mathfrak{k} \fallingdotseq . H_1^2$ ist. $K \fallingdotseq = \mathfrak{k} \fallingdotseq . H_1$ die Constante, wenn der Draht parallel zu den Kraftlinien steht, unter der Annahme, dass $p = K \fallingdotseq . H_1$ ist.

Eine Uebersicht der Constanten für Eisen, für gleiche Dicken und für verschiedene Feldstärken liefert Tabelle 4.

Digitized by Google

Tabelle 4.

Dimagnetisirungsconstanten für galvanisch niedergeschlagenes *Eisen* auf *Kupfer*draht, $2r = 0{,}025$ cm bei verschiedenem H_1.

s		$\frac{s}{s}\frac{\parallel}{\perp}$	h	H_1	$\mathfrak{k} \cdot 10^6$		$\mathfrak{k}\parallel \cdot H_1 \cdot 10^8$
$\parallel$	$\perp$				$\parallel$	$\perp$	
I. $G = 202{,}557$ g, $\delta = 0{,}000091$ cm, $F = 0{,}0_569$ qcm, $L = 46{,}0$ cm, $\gamma = 0{,}0025$ g.							
mm	mm		sc	C.G.S.			
0,198	0,105	1,90	24,8	2750	403,1	211,8	110,5
0,256	0,146	1,76	32,5	3140	398,1	226,9	125,0
0,397	0,228	1,76	65,4	4450	308,0	175,4	137,2
0,449	0,400	1,49	95,4	5375	237,2	158,9	127,5
II. $G = 201{,}627$ g, $\delta = 0{,}00114$ cm, $F = 0{,}0_494$ qcm, $L = 45{,}5$ cm, $\gamma = 0{,}031$ g.							
			S cm				
0,125	0,0130	9,0	—	125	1464	173	17,26
			$W = 200\ \Omega$				
0,397	0,0948	4,190	6,022	466	2053	490	95,60
0,490	0,129	3,795	7,206	560	1766	465,5	98,54
0,835	0,324	2,58	11,70	905	1142	443,1	103,5
1,250	0,472	2,64	14,68	1140	1085	410,5	123,3
1,681	0,863	1,95	19,68	1521	816,4	419,0	124,2
			$W = 300\ \Omega$				
2,222	1,462	1,52	18,040	2094	568,4	374,5	119,1
2,693	1,978	1,37	22,035	2560	451,0	337,9	118,0
III. $G = 208{,}747$ g, $\delta = 0{,}0021$ cm, $F = 0{,}0_3177$ qcm, $L = 47{,}0$ cm, $\gamma = 0{,}0579$ g.							
0.224	0,0358	6,3	—	125	1594	250,0	19,92
			$W = 200\ \Omega$				
0,817	0,135	6,04	6,022	466	2305	381,7	107,4
0,981	0,192	5,106	7,206	560	1932	378,3	107,7
1,652	0,399	4,134	11,70	905	1234	298,4	111,8
2,126	0,608	3,50	14,68	1140	1009	288,7	114,7
2,846	0,981	2,9	19,68	1521	754,3	260	114,7
			$W = 300\ \Omega$				
3,955	—	—	18,04	2094	552,2	—	115,7
4,721	—	—	22,04	2560	441,8	—	113,7

Die Zusammenstellung in Tabelle 5 zeigt die Abhängigkeit der Dimagnetisirungsconstanten bei gleichen magnetischen Feldstärken mit wachsendem Querschnitt.

Digitized by Google

Tabelle 5.

Dimagnetisirungsconstanten für galvanisch niedergeschlagenes *Eisen* auf *Kupfer*draht, $2r = 0{,}025$ cm bei verschiedenen Dicken δ und gleichem H_1.

H_1	F	δ	$\mathfrak{k}_\mp \cdot 10^6$		$\frac{\mathfrak{k}_\mp}{\mathfrak{k}_\perp}$	$\mathfrak{k}_\mp H_1 \cdot 10^3$
			$\mp$	$\perp$		
	qcm	cm				
~ 1100	0,000094	0,00114	2050	490	4,19	95,60
	0,000175	0,00210	2300	381,7	6,04	107.4
~ 1500	0,000094	0,00114	816,4	419,1	1,947	124,2
	0,000175	0,00210	754,3	260	2,9	114,7
~ 2500	0,000007	0,0001	403,1	211,8	1,90	110,5
	0,000094	0,0011	451,0	337,9	1,37	118,0
	0,000175	0,0021	441,8	—	—	113,1

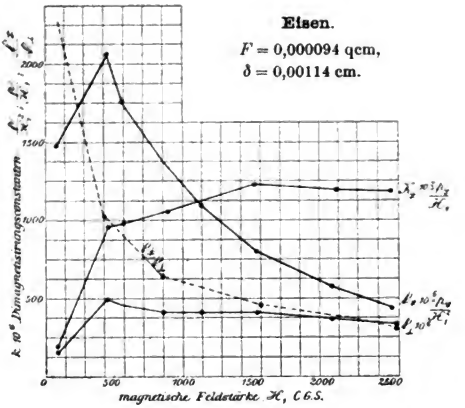


Fig. 2.

Um die Uebersicht über die Tabellen und die daraus zu ziehenden Folgerungen zu erleichtern, zeichnete ich Curven mit H_1 als Abscissen und $\mathfrak{k}_\perp$, $\mathfrak{k}_\mp$, $K_\mp = \mathfrak{k}_\mp \cdot H_1$ und $\mathfrak{k}_\mp / \mathfrak{k}_\perp$ als Ordinaten. Eine von diesen für Eisen ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Digitized by Google

13. Aus den Tabellen und Curven lässt sich nun folgendes entnehmen:

A. Constante $\mathfrak{k}\perp = p\perp / H_1^2$:

1. $\mathfrak{k}\perp$ ist nahezu constant für verschiedene H_1, besonders bei grösseren Dicken δ. 2. Daher ist die Curve für $\mathfrak{k}\perp$ fast eine gerade Linie parallel zur Abscissenaxe. 3. Bei dünnen Schichten fällt $\mathfrak{k}\perp$ etwas mit wachsendem H_1. 4. Bei gleichem H_1 steigt $\mathfrak{k}\perp$ mit dem Querschnitt, erreicht ein Maximum und sinkt dann wieder.

B. Constante $\mathfrak{k}\fallingdotseq = p\fallingdotseq / H_1^2$:

1. $\mathfrak{k}\fallingdotseq$ ist nicht constant, sondern fällt stark mit wachsendem H_1; 1a. jedoch erst von H_1 gleich ca. 200 Einheiten 2. Curve für $\mathfrak{k}\fallingdotseq$ ist nahezu ein Hyperbelzweig. 3. $\mathfrak{k}\fallingdotseq$ steigt ebenso wie $\mathfrak{k}\perp$ bei gleichem H_1 mit dem Querschnitt, erreicht ein Maximum und sinkt dann wieder.

C. Verhältniss der Constanten $\mathfrak{k}\fallingdotseq / \mathfrak{k}\perp$:

1. Da man $\mathfrak{k}\perp$ constant nehmen kann, so ist das Verhalten von $\mathfrak{k}\fallingdotseq / \mathfrak{k}\perp$ ähnlich mit dem von $\mathfrak{k}\fallingdotseq$:

D. Constante $K\fallingdotseq = p\fallingdotseq / H_1 = \mathfrak{k}\fallingdotseq H_1$.

1. $K\fallingdotseq$ wächst anfangs direct proportional mit H_1 und sinkt bei hohem H_1 wieder. 2. Die Curve für $K\fallingdotseq$ ist daher nahezu eine aufsteigende gerade Linie, die bei sehr grossem H_1 ein Maximum hat und dann abfällt. 3. $K\fallingdotseq$ steigt ebenso wie $\mathfrak{k}\fallingdotseq$ bei gleichem H_1 mit dem Querschnitt, erreicht ein Maximum und sinkt dann wieder.

Bestimmung der Dimagnetisirungsconstante für galvanisch niedergeschlagenes Kobalt.

14. Untersucht wurden galvanische Niederschläge von Kobalt auf einem Kupferdraht vom Durchmesser $2r = 0{,}025$ cm. Die Niederschläge sind nicht so leicht gut herzustellen, wie die Eisenniederschläge. Die Anordnung war die gleiche wie früher. Die Kohle, die in einer 5,32 procentigen Lösung von Kobaltammoniumsulfat[1]) sich befand, war wieder als Anode gewählt. Als Stromquelle dienten zwei Accumulatoren, deren Strom mittels des Regulirwiderstandes so gewählt wurde, dass die Stromdichte an der Oberfläche der Kathode 0,36 Ampère für 1 qcm betrug. Lässt man den Strom stundenlang ohne Unterbrechung

1) George Allan, noch nicht veröffentlicht.

Digitized by Google

durch die elektrolytische Zelle hindurchgehen, so bildet sich nach $1^3/_4$—2 Stunden ein schwarzer schwammiger Niederschlag, der nach einiger Zeit an dem Draht festhaftet und so gute Niederschläge vereitelt. Um dickere Schichten zu erhalten, muss man daher nach ca. $1^1/_2$ Stunden den Draht aus dem Bade nehmen und den schwarzen schwammigen Niederschlag abwaschen; da dieser jetzt noch weich ist, wird er vom Wasser mitgespült; dann hängt man den Draht wieder in das Bad und wiederholt nach je $^3/_4$ Stunden die Waschung. Mit diesem Verfahren erhält man zuerst glänzend weisse Schichten, die schon nach sehr kurzer Zeit grauere Farben annehmen und bei ganz dicken Schichten fast schwarz werden. Die Stromdichte ist genau, wie oben angegeben, zu wählen, da schon bei etwas grösserem Strome der Niederschlag körnig wird, während schwächere Ströme schwammiges Material ergeben. Tabelle 2 p. 46 giebt Werthe für gute Co-Niederschläge an. Die elektromotorische Gegenkraft betrug, wieder nach der Fechner'schen Methode bestimmt, 0,1814 Volt. Hierbei war als negativer Pol ein Kobaltblech benutzt, das durch ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Capillarröhrchen mit ausgezogener Spitze mit der Flüssigkeit in Verbindung stand.

15. Die erhaltenen Niederschläge wurden dann ebenso untersucht wie die Eisenniederschläge. Tabelle 6 zeigt die Grösse der Dimagnetisirungsconstanten bei verschiedenen Feldstärken H_1.

Tabelle 6.

Dimagnetisirungsconstanten für galvanisch niedergeschlagenes *Kobalt* auf *Kupfer*draht, $2r = 0{,}025$ cm für verschiedene Feldstärken H_1.

s ⊥	s ∓	$s \mp$ / $s \perp$	φ	H_1	$t \cdot 10^6$ ∓	$t \cdot 10^6$ ⊥	$t \mp H_1 \cdot 10^2$
I. $G = 205{,}461$ g, $\delta = 0{,}000506$ cm, $F = 0{,}04402$ qcm, $L = 47{,}3$ cm, $\gamma = 0{,}0175$ g.							
mm	mm		min.	C.G.S.			
0,0572	0,0307	1,80	46,5	520	565	312	29,38
0,077	0,046	1,93	64,5	715	402	208	28,74
0,115	0,072	1,58	89.25	990	309	196	30,59
0,184	0,118	1,38	127,51	1400	236	172	33,04
0,253	0,173	1,37	170,28	1890	203	150	38,37
0,391	0,269	1,39	223,80	2485	179	138	44,49
0,745	0,635	1,18	252,10	3820	160	136	61,12

Digitized by Google

s ⊥	s ∓	$\frac{s\mp}{s\perp}$	φ	H_1	$t \cdot 10^6$ ∓	$t \cdot 10^6$ ⊥	$t \mp H_1 \cdot 10^2$
II. G = 196,895 g, δ = 0,003868 cm, F = 0,0$_3$353 qcm, L = 48,0 cm, γ = 0,1352 g.							
mm	mm		min.	C.G.S.			
0,0673	0,0067	9,57	—	125	1092	126,5	14,51
0,530	0,071	7,47	64,7	320	1810	254	57,88
0,589	0,082	7,14	70,2	350	1745	245	61,20
0,935	0,139	6,72	93,6	462	1280	201	62,0
1,610	0,331	4,64	140,4	700	925	201	64,74
2,121	0,520	4,01	182,4	900	800	209	72,33
3,038	0,883	3,84	234,0	1150	730	201	83,95
4,694	1,466	3,01	301,8	1500	595	168	89,25
III. G = 198,007 g, δ = 0,00611 cm, F = 0,0$_3$579 qcm, L = 47,3 cm, γ = 0,2019 g.							
0,134	0,0201	6,67	—	125	1320	198	17,54
0,820	0,126	6,47	72,6	360	1244	196	44,78
1,168	0,185	6,30	92,7	460	942	150	43,43
1,865	0,361	5,17	127,2	630	826	162	52,04
2,309	0,480	4,85	140,0	690	815	170	56,23
3,068	0,714	4,30	177,6	875	669	156	58,53
4,124	1,245	3,31	228,5	1150	543	164	62,44
6,117	2,070	2,95	300,2	1480	479	162	70,89
IV. G = 196,806 g, δ = 0,00627 cm, F = 0,0$_3$616 qcm, L = 41,0 cm, γ = 0,2060 g.							
			Scm				
0,0808	0,0107	7,5	W = 100 Ω	125	1020	144	13,55
0,969	0,137	7,06	9,098	360	1280	151	45,76
1,080	0,146	7,37	9,837	386	1120	152	43,28
1,249	0,175	7,06	11,465	450	962	145	43,28
1,793	0,365	4,91	15,057	600	806	161	48,37
2,159	0,526	4,11	17,720	700	735	177	51,41
2,753	0,888	3,10	21,590	850	630	168	53,51
			W = 200 Ω				
3,673	1,230	3,0	12,73	990	619	167	61,25
5,577	1,930	2,9	17,43	1330	525	193	69,84

Man erkennt aus den Zahlenwerthen, sowie aus den Curven, die in der gleichen Anordnung wie beim Eisen gezeichnet wurden, dass die Angaben, die beim Eisen für die Constanten gemacht wurden, auch für Kobalt noch richtig sind. In Fig. 3 sind die Curven für die Constanten eines Co-Niederschlages gezeichnet.

Folgende Tabelle 7 zeigt die Abhängigkeit der Constanten von dem Querschnitt des magnetischen Materiales.

Digitized by Google

Tabelle 7.

Dimagnetisirungsconstanten für galvanisch niedergeschlagenes *Kobalt* auf *Kupfer*draht, $2r = 0{,}025$ cm bei verschiedener Dicke δ und gleichem H_1.

H_1	F	δ	$f \cdot 10^6$ ∓	$f \cdot 10^6$ ⊥	$\frac{f\mp}{f\perp}$	$f\mp \cdot H_1 \cdot 10^2$
	qcm	cm				
400	0,0000402	0,000506	659	364	1,81	27,0
	0,000353	0,00387	1465	223	7,01	60,0
	0,000597	0,00611	1092	173	6,54	44,0
	0,000616	0,00627	1080	151	7,15	33,3
900	0,0000402	0,000506	332	201	1,66	29,99
	0,000353	0,00387	800	209	3,95	72,33
	0,000597	0,00611	672	156	4,29	59,0
	0,000616	0,00627	622	170	3,70	56,11
1450	0,0000402	0,000506	235	170	1,38	33,04
	0,000353	0,00387	596	169	3,01	89,25
	0,000597	0,00611	480	162	2,95	70,89
	0,000616	0,00627	487	193	2,11	69,84

Bestimmung der Dimagnetisirungsconstante für Nickel.

16. Als Untersuchungsmaterial benutzte ich reinen Nickeldraht[1]) und galvanische Niederschläge von Nickel auf Kupferdraht, die ich auf folgende Weise erhielt: In einer wässerigen concentrirten Lösung von Nickelammoniumsulfat stand der früher schon benutzte Kohlencylinder als Anode. Zwei Accumulatoren lieferten wiederum den Strom, der so regulirt wurde, dass die Stromdichte an der Oberfläche der Kathode 0,00844 Amp. für 1 qcm beträgt. In der Tab. 2, p. 46 stehen Werthe, die man anwenden muss, um gute Nie-

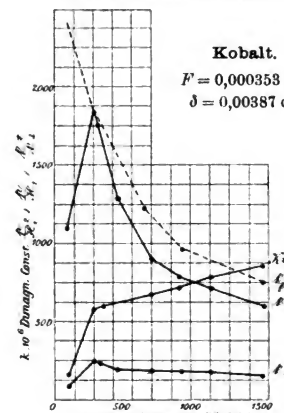


Fig. 3.

1) Aus der Berndorffer Metallwaarenfabrik.

derschläge zu erhalten. Die Grösse der elektromotorischen Kraft des Polarisationsstromes der elektrolytischen Zelle war 0,234 Volt.

17. Die Resultate über die Constante für verschiedene Feldstärken sind in Tab. 8 wiedergegeben.

Tabelle 8.

Dimagnetisirungsconstanten für Nickel für verschiedene Feldstärken H_1.

s ∓	s ⊥	s ∓ / s ⊥	S	H_1	$f \cdot 10^6$ ∓	$f \cdot 10^6$ ⊥	$f \mp H_1 \cdot 10^3$
I. galvanisch niedergeschlagenes Ni auf Cu, $2r = 0{,}025$ cm. $G = 32{,}917$ g, $\delta = 0{,}000356$ cm, $F = 0{,}_4 27$ qcm, $L = 47{,}0$ cm, $\gamma = 0{,}0175$ g.							
mm	mm		cm	C.G.S.			
			$W = 200\ \Omega$				
0,20	0,0740	2,7	5,27	410	720	275	29,52
0,272	0,0914	2,97	6,14	475	745	251	35,42
0,386	0,156	2,47	8,10	630	603	244	38,05
0,603	0,284	2,12	11,85	922	443	209	40,83
0,774	0,407	1,90	15,26	1188	341	179	40,42
1,071	0,657	1,63	21,11	1643	252	154	41,31
			$W = 1000\Omega$				
1,601	1,026	1,56	5,89	2292	188	120	43,35
1,808	1,130	1,60	7,03	2736	150	93,7	41,0
II. Nickeldraht, $2r = 0{,}01082$ cm. $G = 208{,}117$, $\delta = r = 0{,}0054$ cm, $F = 0{,}_4 92$ qcm, $L = 105{,}0$ cm.							
0,448	0,067	6,28	$W = 100\ \Omega$	125	1208	181	16,05
1,003	0,101	9,94	9,952	410	953	95,9	38,93
1,121	0,127	8,87	10,97	450	876	98,8	39,46
1,347	0,216	6,23	13,04	535	745	119,6	39,88
1,805	0,311	5,81	17,40	715	561	96,6	40,05
			$W = 200\ \Omega$				
2,920	0,643	4,54	12,73	1050	424	93,3	44,31
3,503	0,801	4,37	16,45	1335	312	71,3	41,61
4,834	1,531	3,17	23,22	1910	211	66,8	40,19
III. Nickeldraht $2r = 0{,}0278$ cm. $G = 198{,}152$ g, $\delta = r = 0{,}0139$ cm, $F = 0{,}_3 606$ qcm, $L = 165{,}6$ cm.							
0,304	0,040	6,97	$W = 100\ \Omega$	125	271	38,9	3,86
0,724	0,087	8,28	9,62	384	835	101	32,07
0,825	0,112	7,36	10,54	420	793	108	33,37
0,997	0,153	6,54	12,34	490	699	107	34,43
1,417	0,226	6,28	16,34	650	567	90,2	36,98
2,20	0,442	4,98	23,89	950	412	82,7	39,26
			$W = 200\ \Omega$				
2,907	0,726	4,0	15,71	1250	315	78,6	39,45

Digitized by Google

Tab. 9 zeigt, wie die Constanten mit der Dicke der Schicht variiren.

Tabelle 9.

Dimagnetisirungsconstanten für Nickel für verschiedene Dicken δ cm und gleichem H_1.

H_1	F	δ	$f \cdot 10^6$ $\parallel$	$f \cdot 10^6$ $\perp$	$\frac{f\parallel}{f\perp}$	$f \parallel H_1 \cdot 10^2$
	qcm	cm				
400	0,000028	0,0004	720	275	2,7	29,52
	0,000092	0,0541	953	95,9	9,95	38,93
	0,000606	0,139	835	101	8,29	32,07
1000	0,000028	0,0004	400	190	2,10	40,35
	0,000092	0,0541	424	93,3	4,74	44,31
	0,000606	0,139	412	82,7	4,78	39,30

Nickel. $F = 0{,}00003$ qcm, $\delta = 0{,}00037$ cm.

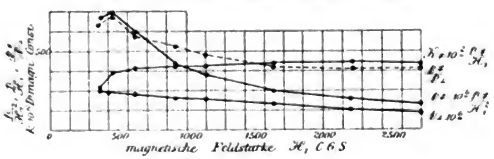


Fig. 4.

Fig. 4 giebt ein graphisches Bild der Abhängigkeit der Constanten von der Feldstärke für eine bestimmte Dicke. Aus diesen Resultaten ersieht man, dass das magnetische Verhalten des Nickels mit dem des Kobalts im allgemeinen gleich ist; jedoch ist Nickel weniger magnetisch als Kobalt und dieses weniger als Eisen.

Bestimmung der Dimagnetisirungsconstante des galvanisch niedergeschlagenen Mangans.

18. Untersucht wurden ausschliesslich galvanische Niederschläge von Mangan auf chemisch reinem Platindraht[1]) vom Durchmesser $2r = 0{,}01$ cm und $2r = 0{,}02$ cm. Die Anordnung für die Herstellung der galvanischen Niederschläge von Mangan

1) Von der Firma Heraeus, Hanau.

Digitized by Google

war die gleiche wie für die Eisenniederschläge. Nur musste die elektrolytische Zelle, da eine Temperatur von 100° nothwendig war, in ein Wasserbad gebracht werden. Als Elektrolyt bediente ich mich nach der Methode von Bunsen [1]) einer wässerigen Manganchlorürlösung mit einem kleinen Zusatz reiner concentrirter Salzsäure. Meistens gebrauchte ich folgende Mischung: 300 g $MnCl_2$ + 100 g H_2O + 3 bis 8 ccm reiner concentrirter HCl. Die zu jedem Versuch frisch bereitete Mischung wurde auf 100° im Wasserbade erwärmt und ein Strom von drei Accumulatoren von ca. 6 Volt Spannung mit einem so grossen Widerstande durch das Bad geschickt, dass die Stromdichte an der Oberfläche des Platins 0,104 Amp. für 1 qcm betrug. Als Kathode musste ich Platin nehmen, da, wenn auch nur wenig, doch von dem Kupfer etwas — wohl durch die erhitzte Salzsäure — gelöst wurde, und dadurch falsche Werthe für die Dicke sich ergaben. Werden die drei Factoren: Temperatur, Mischungsverhältniss und Stromdichte nicht genau gewählt, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, dessen Dimagnetisirungsconstante sich viel kleiner ergiebt, als die des reinen Mangans, oder einen rothen bez. gelblichen festen Ueberzug, der gar nicht magnetisch ist. Gute Ueberzüge erhielt ich mit Grössen, die in Tab. 2 angegeben sind. Lässt man den Strom länger als 25 Minuten hindurchgehen, so erhält man regelmässig schlechte, d. h. schwarze, körnige Niederschläge; auch das Verfahren, wie beim Kobalt angewandt, mittels Waschungen, führte nicht zu guten Ergebnissen. Ich musste mich daher beim Mangan mit sehr kleinen Dicken begnügen. Es wurde wieder die elektromotorische Gegenkraft bestimmt, wobei ich als negativen Pol ein Stück reines Mangan benutzte, das von Bunsen aus Fluormangan hergestellt war und sich im Besitze des Hrn. Quincke befand, der es mir für diese Untersuchungen überliess. Das Stück stand, wie beim Kobalt, durch ein zweimal rechtwinkelig gebogenes, mit Manganlösung gefülltes Capillarröhrchen mit der Flüssigkeit in Verbindung.

19. Da Mangan, wie später noch anderweitig gezeigt wird, merkwürdigerweise sehr wenig magnetisch ist, so waren die

1) Bunsen, Pogg. Ann. **91.** p. 619. 1860.

Digitized by Google

Messungen wegen der geringen Verschiebung im magnetischen Feld besonders schwierig und ergaben daher auch weniger genaue Resultate. Die in den Tabellen 10 und 11 für die Dimagnetisirungsconstanten des Mangans angegebenen Werthe für $s \doteqdot$ und $s \perp$ sind die Zahlen für Mangan allein. Es wurde nämlich erst die Verschiebung des Mangans vermehrt um die des Platins, das auch merklich magnetisch ist, gemessen. Nach völliger Beendigung dieser Beobachtungen wurde das Mangan mittels Salpetersäure gelöst und die Verschiebung bei Platin allein gemessen.

Die Differenz der Verschiebungen für gleiche Feldstärken ergab die Verschiebung für Mangan allein.

Tabelle 10.

Dimagnetisirungsconstanten für galvanisch niedergeschlagenes *Mangan* auf *Platin* für verschiedene Feldstärken H_1.

s		$s \doteqdot$ / $s \perp$	h	H_1	$\mathfrak{k} \cdot 10^6$		$\mathfrak{k} \doteqdot H_1 \cdot 10^2$
$\doteqdot$	$\perp$				$\doteqdot$	$\perp$	
I. $2r = 0{,}0101$ cm, $G = 26{,}162$ g, $\delta = 0{,}000035$ cm, $F = 0.0_5126$ qcm, $L = 48{,}0$ cm, $\gamma = 0{,}0004$ g, $\mu = 74{,}3$ sc.							
sc	sc		sc	C.G.S.			
1,55	0,76	2,05	20,75	2530	34,66	16,47	9,93
1,65	1,15	1,42	41,7	3300	21,36	14,98	9,28
1,95	1,48	1,31	50,2	3700	18,87	15,21	9,21
3,9	3,53	1,10	95,3	5420	18,41	16,45	9,99
II. $2r = 0{,}018$ cm, $G = 26{,}547$ g, $\delta = 0{,}000028$ cm, $F = 0{,}0_5175$ qcm, $L = 42{,}71$ cm, $\gamma = 0{,}0006$ g, $\mu = 74{,}3$ sc.							
1,34	0,69	1,95	20,4	2510	24,51	11,66	6,15
1,60	1,31	1,24	29,4	3010	18,84	15,30	5,66
2,08	1,77	1,17	46,2	3770	14,42	14,18	5,45
4,08	4,03	1,01	87,2	5180	16,04	15,30	8,31
III. $2r = 0{,}018$ cm, $G = 27{,}404$ g, $\delta = 0{,}000053$ cm, $F = 0{,}0_5314$ qcm, $L = 45{,}0$ cm, $\gamma = 0{,}00073$ g, $\mu = 74{,}3$ sc.							
2,53	1,05	2,42	16,6	2260	29,12	12,08	6,58
3,09	1,30	2,34	26,8	2875	21,93	9,28	6,31
4,81	2,85	1,69	45,1	3730	20,42	12,26	7,60
5,35	3,81	1,34	67,8	4570	13,08	10,85	6,89

Digitized by Google

Tabelle 11.

Dimagnetisirungsconstanten für galvanisch niedergeschlagenes *Mangan* auf *Platin* für verschiedene Dicken δ cm und gleichem H_1.

H_1	F	δ	$f \cdot 10^6$		$f_\parallel / f_\perp$	$f_\parallel H_1 \cdot 10^2$
			$\parallel$	$\perp$		
	qcm	cm				
~ 5000	0,00000126	0,00004	18,5	16,0	1,16	9,99
	0,00000175	0,00003	16,0	15,0	1,06	8,31
	0,00000314	0,00005	13,0	11,0	1,18	6,89

Die Beobachtung der Verschiebung für Platin ermöglichte es, seine Diamagnetisirungsconstanten zu bestimmen, die in den Tab. 12 und 13 in der gleichen Anordnung wie die bisherigen Resultate zusammengestellt sind.

Tabelle 12.

Dimagnetisirungsconstante für chemisch reines Platin für verschiedene Feldstärken H_1.

s		$s_\parallel / s_\perp$	h	H_1	$f \cdot 10^6$		$f_\parallel H_1 \cdot 10^2$
$\parallel$	$\perp$				$\parallel$	$\perp$	
I. G = 25,162 g, $2r$ = 0,0101 cm, F = 0,0$_4$815 qcm, 1 mm = μ = 74,3 sc.							
sc	sc		sc	C.G.S.			
0,4	0,2	2,0	20,75	2530	0,1365	0,068	0,35
0,93	0,65	1,48	41,7	3600	0,185	0,124	0,66
1,6	1,15	1,39	50,2	4000	0,213	0,1698	0,86
1,7	1,5	1,09	95,3	5400	0,1245	0,1145	0,67
II. G = 26,547 g, $2r$ = 0,0185 cm, F = 0,0$_5$300 qcm, 1 mm = μ = 74,3 sc.							
0,7	0,33	2,09	16,6	2260	0,0690	0,0332	0,156
1,1	0,74	1,49	26,8	2870	0,0752	0,0504	0,216
2,2	1,7	1,29	45,1	3720	0,0958	0,0740	0,356
2,78	2,48	1,11	67,8	4570	0,0640	0,0572	0,372

Digitized by Google

Tabelle 13.

Dimagnetisirungsconstante für chemisch reines Platin für verschiedene Dicken δ.

H_1	F	$2r$	$t \cdot 10^6$		$\frac{t\parallel}{t\perp}$	$t\parallel H_1 \cdot 10^2$
			$\parallel$	$\perp$		
	qcm	cm				
~ 5000	0,0000815	0,01	0,12	0,11	1,09	0,67
	0,000300	0,02	0,064	0,057	1,09	0,37

Wegen des geringen Magnetismus des Platins zeigen die letzten beiden Tabellen nicht so genau die Gesetze, wie die stark magnetischen Metalle es thun. Aehnlich, jedoch etwas besser, verhält es sich mit dem wenig magnetischen Mangan; auffallend ist es allerdings, dass das feste Mangan so geringen Magnetismus zeigt, obwohl der Atommagnetismus, aus den Lösungen bestimmt, so bedeutend ist. Den Nachweis, dass Mangan thatsächlich so wenig magnetisch ist, werde ich in einem später zu beschreibenden Controlversuch bringen, der nothwendig erschien, da es nicht ausgeschlossen war, dass die Elektrolyse kein ganz reines Metall ergeben hatte. Fig. 5 zeigt die Abhängigkeit der Constanten des Mangans von der Feldstärke, Fig. 6 die des Platins. Trotz der ungenaueren Werthe lässt sich aus Tabellen und Curven doch erkennen, dass die Constanten für Mangan ein ähnliches Verhalten zeigen

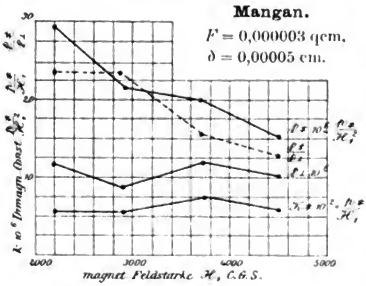


Fig. 5.

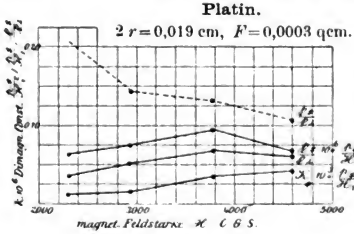


Fig. 6.

Digitized by Google

wie die für Eisen. Es kommt jedoch noch zu den früheren Schlüssen hinzu, dass für die benutzte Feldstärke $H_1 = 2500$ bis 5000 Einheiten C.G.S. die Curve für $K \mp$ nahezu eine einzige gerade Linie ist, die beim Platin einen sehr kleinen Winkel mit der Abscissenaxe einschliesst, der beim Mangan nahezu 0^0 wird. Tab. 14 zeigt das Verhältniss der Constanten eines sehr dünnen galvanischen Eisenniederschlages zu denen eines galvanischen Manganniederschlages.

Tabelle 14.

Vergleichung der Dimagnetisirungsconstanten eines Eisenniederschlages und eines Manganniederschlages für die magnetische Feldstärke $H_1 = 5000$ Einh. C.G.S.

Material	F qcm	δ cm	$\mathfrak{k}_\perp \cdot 10^6$	$\frac{\text{Mangan}}{\text{Eisen}}$	$\mathfrak{k}_\mp \cdot 10^6$	$\frac{\text{Mangan}}{\text{Eisen}}$	$\mathfrak{k}_\mp H_1 \cdot 10^2$	$\frac{\text{Mangan}}{\text{Eisen}}$
galv. Eisen	0,000007	0,00009	237,2	18,2	158,9	14,5	127,5	18,5
„ Mangan	0,000003	0,00005	13,0		11,0		6,89	

Anderweitige Bestimmung der Grösse des Magnetismus des Mangans.

20. Das Stück Mangan, das ich früher schon zur Bestimmung der electromotorischen Gegenkraft des Elementes Mangan—Manganchlorür—Kohle benutzt habe, hatte die Form eines flachen Thautropfens von ca. 23,0 mm Durchmesser und 11,8 mm Höhe; ich liess mir nun ein Stück weiches Eisen von gleicher Gestalt drehen und benutzte diese beiden reinen Metalle dazu, das Verhältniss der Grösse des Magnetismus beider zu bestimmen. Zuerst verglich ich die inducirende Wirkung der magnetisch werdenden Metalle. Wurde der Strom einer Hauptspule eines Inductoriums geöffnet oder geschlossen, so gab eine Multiplicatornadel mit objectiver Spiegelablesung einen Ausschlag, der grösser wurde, wenn das Eisen oder Manganstück in der Mitte der Hauptspule, also im Magnetfeld H_1, lag. Die Differenz der Ausschläge misst die Grösse des erregten magnetischen Momentes des Metalles. Als Inductorium diente eine Spule mit 0,19933 Ω Widerstand, auf die die Inductionswindungen mit 11,1569 Ω aufgewickelt waren.

Digitized by Google

Die Wirkung der vom Strome durchflossenen Hauptspule auf die Galvanometernadel wurde durch eine von demselben Strome durchflossene Compensationsspule aufgehoben. Nennt man m und m_1 die magnetischen Momente des Eisens und Mangans bei der magnetischen Feldstärke H_1 (C.G.S.) im Solenoid, ferner s und s_1 die Ausschläge der Multiplicatornadel beim Erregen des Inductionsstromes durch diese magnetischen Momente, so fand ich für diese die in Tab. 15 angegebenen Werthe.

Tabelle 15.

Verhältniss der magnetischen Momente von Eisen und Mangan.

H_1	Wirkung auf einen Inductionsstrom			Wirkung auf Magnetnadel		
	Eisen s	Mangan s_1	$\frac{s}{s_1} = \frac{m}{m_1}$	Eisen S	Mangan S_1	$\frac{S}{S_1} = \frac{m}{m_1}$
C.G.S.	sc	sc		sc	sc	
40,5	25,74	1,13	22,7	29,3	1,0	29,0
48,7	34,15	1,33	25,68	39,8	1,25	31,8

21. Das Verhältniss der magnetischen Momente wurde ferner durch die Wirkung der magnetisirten Stücke auf die Galvanometernadel bestimmt. Bedeuten wieder m und m_1 die magnetischen Momente der im, vom Strom durchflossenen, Solenoid befindlichen Stücke Eisen bez. Mangan, S und S_1 die durch diese Stücke verursachte Ablenkung der Galvanometernadel, so erkennt man ebenfalls aus Tab. 15 das Verhältniss der magnetischen Momente von Eisen und Mangan bei der Feldstärke H_1 im Solenoid.

Diese Werthe sind von derselben Ordnung wie die, welche ich in Tabelle 14 als Verhältniss der Dimagnetisirungsconstanten von Eisen und Mangan angegeben habe.

22. Der remanente Magnetismus des Mangans war dagegen bedeutend stärker als der des weichen Eisens. Lagen beide Stücke in der Entfernung a cm von der Multiplicatornadel, so verursachte das Eisenstück eine Ablenkung der Nadel um σ sc und das Manganstück eine Ablenkung um σ_1 sc. σ/σ_1 giebt ein Maass für das Verhältniss des remanenten Mag-

Digitized by Google

netismus beider Stücke. Die Beobachtungen sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Man erkennt aus ihnen, dass das von mir untersuchte Mangan mehr Aehnlichkeit mit dem Stahl als mit dem weichen Eisen hatte.

Tabelle 16.

Verhältniss des remanenten Magnetismus μ des Eisens und μ_1 des Mangans.

a	Eisen σ	Mangan σ_1	$\frac{\sigma}{\sigma_1} = \frac{\mu}{\mu_1}$
cm	sc	sc	
6	6,0	284,0	0,021
13	0,7	34,0	0,021

Messung der Magnetfelder H_1 durch elektromagnetische Zugkraft.

23. Da die Anzahl und Grösse der Windungen der Hauptspule bei den vorstehenden Messungen nicht bekannt war, wurde die Feldstärke H_1 in der Hauptspule, durch welche ein Strom von der Intensität J Ampère hindurchfloss, mit elektromagnetischer Zugkraft bestimmt. Bezeichnen wir mit H_1 und H_2 zwei verschiedene magnetische Felder, in welche ein langer horizontaler Nickeldraht von 0,0278 cm Durchmesser um s_1 und s_2 Scalentheile beim Erregen des Feldes hereingezogen wird, so ist

$$H_1 = \sqrt{\frac{s_1}{s_2}}\, H_2. \tag{17}$$

Ein Magnet von bekannter Feldstärke $H_2 = 125$ Einh. C.G.S. gab der Logemann'sche Stahlmagnet, den ich durch die elektromagnetische Zugkraft mit einem bekannten Magnetfeld zwischen parallelen, ebenen Polflächen, das mit der Stenger'schen Bifilarrolle gemessen war, verglichen hatte. Die Vergleichung mit der magnetischen Zugkraft in 0,4 cm und 3,5 cm Höhe über den Polflächen des hufeisenförmigen Stahlmagneten ergab nahezu die gleichen Resultate wie die folgende Tabelle 17 zeigt.

Digitized by Google

Tabelle 17.

Bestimmung der magnetischen Feldstärke in einem Solenoid durch die elektromagnetische Zugkraft parallel den magnetischen Kraftlinien.

J	s	H_1	s	H_1
Ampère	sc	C.G.S.	sc	C.G.S.
Stahlmagnet	27,2	125,0	3,6	44,5
0,5991	4,2	48,7	4,2	48,2
0,825	2,9	40,5	2,9	40,04

24. P. Meyer hat vorgeschlagen, die Intensität von Magnetfeldern mit der magnetischen Zugkraft bei Hadfield'schem Manganstahl zu messen, mit einer ähnlichen Methode, wie ich sie benutzt habe. Wegen der Ungleichartigkeit des Materiales, das Meyer zur Verfügung hatte, standen einer allgemeinen Benutzung grosse Schwierigkeiten entgegen. Diesem Mangel der Methode kann man entgehen, wenn man homogene, dünne, galvanische Niederschläge, z. B. aus Eisen oder Nickel anwendet.

Vergleich der Resultate mit der Adler'schen Methode.

25. G. Adler[1]) hat im Anschluss an die Beobachtungen von Quincke die magnetische Zugkraft an Drähten theoretisch untersucht. Er findet für Substanzen mit veränderlicher Magnetisirungszahl das Verhältniss der Anziehung parallel und senkrecht zu den Kraftlinien im allgemeinen um so grösser, je schwächer das Magnetfeld, womit die Beobachtungen von Quincke und meine eigenen übereinstimmen. Ferner stellt G. Adler[2]) eine Formel für die Zugkraft in sehr starken Feldern auf, deren Resultate mit den vorliegenden Beobachtungsresultaten nur für sehr dünne Schichten und hohe Feldstärken angenähert übereinstimmen. Bezeichnet J_m das für die Substanz erreichbare Maximalmoment der Volumeneinheit, J_k den Werth des magnetischen Momentes, für den die Magnetisirungszahl $\mathfrak{f} = J/H$ ein Maximum ist, und setzt man $J_k/J_m = n$ und

1) G. Adler, Sitzungsber. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Wien, Math.-naturw. Klasse **100.** Abth. IIa. Juli 1891.

2) Desgl. p. 48.

Digitized by Google

für a einen Zahlenwerth, so ist nach Adler die Zugkraft p bei der Feldstärke H_1:

$$(18)\quad p = J_m H_1 - a J_m^2 \left(\frac{n\pi}{\sin n\pi} - \frac{1}{2} \right) \qquad \text{und} \qquad (19)\quad \mathfrak{k} = \frac{p}{H_1^2}.$$

Nimmt man mit Adler an, dass $J_m = 1400$, $n = 2/3$ und $a = 1/175$ ist, so wird der Subtrahend gleich 22560 Einheiten des C.G.S.-Systemes. Ich habe in folgender Tabelle 18 die nach der Adler'schen Formel berechneten Werthe von $\mathfrak{k}$ für Eisen mit denen von mir beobachteten Werthen, die noch mit 981 cm sec^{-2} multiplicirt sind, zusammengestellt.

Tabelle 18.

Vergleich der Dimagnetisirungsconstanten für Eisen, die sich ergeben:

1. aus $\mathfrak{k}$ (Adler) $= \frac{p\,A}{H_1^2}$, wo

$$p\,A = J_m H_1 - a J_m^2 \left(\frac{n\pi}{\sin n\pi} - \frac{1}{2} \right) \text{ und}$$

2. aus den von dem Verfasser beobachteten Werthen $\mathfrak{k} \mp .981$.

H_1 C.G.S.	ber. $\mathfrak{k}$	beob. $\mathfrak{k} \mp .981$	H_1 C.G.S.	ber. $\mathfrak{k}$	beob. $\mathfrak{k} \mp .981$	H_1 C.G.S.	ber. $\mathfrak{k}$	beob. $\mathfrak{k} \mp .981$
I. Eisen $F = 0{,}0_5 7$ qcm			II. Eisen $F = 0{,}0_4 9$ qcm			III. Eisen $F = 0{,}_3 017$ qcm		
2750	0,51	0,392	460	2,90	2,01	460	2,90	2,26
3140	0,45	0,390	560	2,43	1,73	560	2,43	1,89
4450	0,31	0,30	905	1,52	1,12	905	1,52	1,21
5375	0,26	0,23	1140	1,21	1,06	1140	1,21	0,99
			1521	0,91	0,80	1521	0,91	0,74
			2094	0,66	0,56	2094	0,66	0,54
			2560	0,54	0,44	2560	0,54	0,43

Aus dieser Tabelle erkennt man, dass die Adler'sche Formel für p nur bei dünnen Querschnitten Fqcm und sehr hohen Feldstärken annähernd mit meinen Messungen übereinstimmt.

Uebersicht über die Resultate.

26. Zum Schluss sind in Tabelle 19 sämmtliche bisher von anderen Beobachtern gefundenen Werthe angegeben.

Digitized by Google

Tabelle 19.

Zusammenstellung sämmtlicher bisherigen Resultate.

Beobachter	Material	F qcm	δ cm	H_1 C.G.S.	$f \cdot 10^6$ ∓	$f \cdot 10^6$ ⊥	$f_{\mp}$ / $f_{\perp}$	$f \mp H_1 \cdot 10^7$
Howard[1])	Eisen	—	0,18	400	2560	118	21,7	102,4
„	„	—	—	„	3020	87,6	34,5	120,8
Lenard[1])	„	—	—	1597	1152	145	7,92	184,1
„	„	—	—	3731	614	84,4	7,28	229,1
Weber[2])	„	—	—	400	2434	84,4	46,2	97,34
Allan[3])	„	—	0,002021	668	—	—	2,01	—
Howard	Eisenoxyd	—	—	400	0,28	0,28	1,00	0,011
„	Kobalt	0,0282	0,048	„	869	309,5	2,81	34,76
„	Nickel	—	0,209—0,101	„	804	92,7	8,69	32.17
Allan	„	—	0,000079	654	—	—	1,93	—
„	„	—	—	760	—	—	1,88	—
P. Meyer[4])	Manganstahl	—	—	400	24,2	11,40	2,12	0,97
Lenard	Wismuth	—	—	1450	-450.10^{-4}	-570.10^{-4}	0,79	−0,0035
„	„	—	—	5400	-500.10^{-4}	-680.10^{-4}	0,75	−0,0028
„	„	—	—	7800	-910.10^{-4}	-940.10^{-4}	0,96	−0,0013

Tab. 20 giebt die Werthe der Dimagnetisirungsconstanten für sämmtliche Metalle für einzelne verschiedene magnetische Feldstärken an, die ich bei vorliegender Untersuchung erhalten habe.

Tabelle 20.

Zusammenstellung der Dimagnetisirungsconstanten für Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan und Platin.

F	δ	H_1	$f \cdot 10^6$ ∓	$f \cdot 10^6$ ⊥	$f_{\mp}$ / $f_{\perp}$	$f \mp H_1 \cdot 10^2$
			I. Eisen.			
qcm	cm	C.G.S.				
0,000007	0,00009	2750	403,1	211,8	1,90	110,5
„	„	5375	237,2	158,9	1,49	127,5
0,00009	0,0011	466	2050,0	490	4,19	96,6
„	„	905	1142,0	443	2,58	103,5
„	„	1520	816,4	419	1,95	124,2
„	„	2560	451	337	1,37	118,0

1) Vhdlg. der 62. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte. Heidelberg 1889 p. 210.

2) M. Weber, Wied. Ann. **54.** p. 30. 1895.

3) Noch nicht veröffentlicht.

4) P. Meyer, Dissert., Heidelberg 1889 und Elektrotechn. Zeitschr. **10.** p. 582—587. 1889.

Digitized by Google

F	δ	H_1	$\mathfrak{k} \cdot 10^6$ ∓	$\mathfrak{k} \cdot 10^6$ ⊥	$\mathfrak{k}_\mp / \mathfrak{k}_\perp$	$\mathfrak{k}_\mp H_1 \cdot 10^2$
			II. Kobalt.			
qcm	cm		C.G.S.			
0,00004	0,0005	520	659	364	1,81	27,0
„	„	990	332	201	1,66	29,99
„	„	1400	235	170	1,38	33,04
„	„	2485	179	138	1,39	44,5
0,00035	0,0039	400	1465	223	7,01	60,0
„	„	900	800	209	3,95	72,33
„	„	1500	596	169	3,01	89,25
0,00061	0,0062	400	1086	162	6,83	44,0
„	„	900	645	163	3,99	58,95
„	„	1480	484	162	2,95	70,4
			III. Nickel.			
0,00003	0,00036	410	721	275	2,7	29,5
„	„	922	400	190	2,1	40,35
„	„	1640	257,5	154	1,63	41,31
„	„	2740	149,8	93,7	1,60	41,0
0,00009 [1])	$2r = 0{,}01$	410	953,2	95,9	9,95	38,93
„	„	1050	424	93,3	4,54	44,31
„	„	1335	312	71,3	4,37	41,61
0,00061 [2])	$2r = 0{,}03$	384	835	100,9	8,29	32,07
„	„	950	412	82,7	4,98	39,30
			IV. Mangan.			
0,00000126	0,000035	2530	34,7	16,5	2,05	9,93
„	„	5420	18,4	16,5	1,10	9,9
0,00000175	0,000028	2510	24,5	11,7	1,95	6,2
„	„	5180	16,0	15,0	1,01	8,3
0,00000310	0,000053	2260	29,1	12,1	2,42	6,6
„	„	4570	15,0	11,0	1,2	6,9
			V. Platin.			
0,00008	$2r = 0{,}01$	2530	0,136	0,068	2,0	0,35
„	„	5400	0,12	0,115	1,09	0,672
0,00030	$2r = 0{,}02$	2260	0,07	0,03	2,09	0,17
„	„	4570	0,06	0,05	1,11	0,372

27. Als Resultat dieser Arbeit hat sich ergeben, dass die Dimagnetisirungsconstante sowohl senkrecht wie parallel den

1) Draht aus reinem Nickel aus der Berndorffer Metallwaarenfabrik.
2) Chemisch reiner Platindraht von der Firma Heraeus in Hanau.

Digitized by Google

magnetischen Kraftlinien beim Eisen am grössten ist, dem dann die Constanten für Kobalt, Nickel, Mangan und Platin der Grösse nach folgen. Es hat sich ferner gezeigt, dass die Dimagnetisirungsconstante senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien für dasselbe Metall bei verschiedener magnetischer Feldstärke nahezu constant ist, während sie parallel zu den Kraftlinien stark mit steigender Feldstärke fällt. Während erstere mit Zunahme des Querschnittes fällt, steigt letztere erst bis zu einem Maximum, um dann auch zu fallen. Die magnetische Zugkraft senkrecht zu den Kraftlinien wächst mit dem Quadrate der Feldstärke; dagegen ist für grössere Feldstärken die magnetische Zugkraft parallel den magnetischen Kraftlinien angenähert proportional der ersten Potenz der Feldstärke. Hr. George Allan ist bei ähnlichen, vor mehreren Jahren im hiesigen physikalischen Institut durchgeführten Messungen bei Eisen, Nickel und Manganstahl zu denselben Resultaten gelangt.

Mir bleibt die angenehme Pflicht, Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Quincke für das warme Interesse und die liebenswürdige Unterstützung, die er meinen Studien und besonders dieser Arbeit angedeihen liess, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Heidelberg, Physik. Institut der Universität, Juli 1898.

(Eingegangen 18. October 1898.)

Digitized by Google

3. *Ueber die Spitzenentladung; von E. Warburg.*

(2. Mittheilung.)

§ 1. Kürzlich habe ich gezeigt[1]), dass der Strom, welcher von einer auf constantem Potential gehaltenen Spitze durch die Luft zu einer gegenüberstehenden zur Erde abgeleiteten Metalloberfläche fliesst, bereits 0,007 Sec., nachdem das Potential an die Spitze angelegt ist, seinen definitiven constanten Werth erreicht hat.

Da mir dieses Ergebniss das Interesse an dem genannten Strom zu erhöhen schien, habe ich mich zunächst bemüht, die quantitativen Gesetze desselben empirisch festzustellen.

Zur Untersuchung wählte ich den Fall, in welchem die Metallfläche ein Kreis ist, in dessen Axe die Spitze sich befindet. Gemessen wurde bei verschiedenen Werthen der Spitzendistanz und des Spitzenpotentials besonders die Stromdichte im Centrum, da hier einfachere Gesetzmässigkeiten, als für den ganzen Strom, welcher von der Spitze zur Platte fliesst, erwartet wurden (§ 8). Ferner wurde die Vertheilung der Stromdichte auf der Platte bestimmt. Die Apparate waren in der freien Luft des Zimmers aufgestellt.

§ 2. Eine Spitze wurde, wie bei den früheren Versuchen, an einem Platindraht gebildet, indem ich diesen an dem einen Ende in ein Glasrohr einschmolz, das freie Ende an einer Stelle zum Glühen erhitzte und dabei durchriss. Es wurden vier derartige Spitzen I bis IV benutzt. I—III waren aus 0,235 mm dickem, IV aus 0,0662 mm dickem Platindraht hergestellt. Die aus dem Glasrohr herausragende freie Länge des Drahtes betrug bei

I	II	III	IV
16 mm	5 mm	47 mm	9,5 mm

Die Spitzen wurden unter dem Mikroskop gezeichnet, und zwar jede Spitze in vier Stellungen, welche sich durch eine Viertelskreisdrehung um die Spitzenaxe voneinander unterschieden. Die auf I, II, IV bezügliche Fig. 1 zeigt, dass die

1) E. Warburg, Wied. Ann. **66**. p. 652. 1898.

Digitized by Google

Drähte nicht in eine eigentliche Spitze, sondern vielmehr in eine kleine Schneide ausliefen.

Die die Spitzen tragenden Glasröhren waren in Messingröhren gekittet; diese wurden in eine Messinghülse gesteckt, in welcher sie mit starker Reibung verschoben werden konnten. Die Messinghülse befand sich in der Mitte eines über der Platte errichteten hölzernen Galgens in einer Ebonitfassung. Durch Verschiebung des Rohres in der Hülse wurde die Spitzendistanz regulirt.

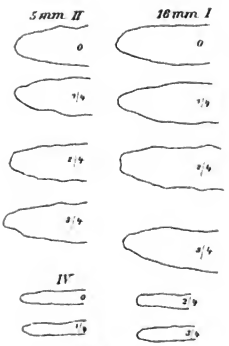


Fig. 1.

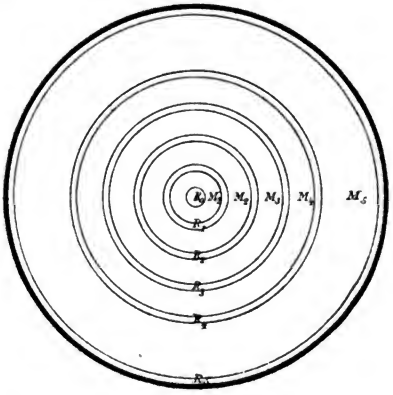


Fig. 2.

Die zuerst benutzte Messingplatte hatte 19,6 cm Durchmesser, war auf Ebonit montirt und durch concentrische Ebonitringe von ungefähr 0.5 mm Breite in verschiedene Theile getheilt (Fig. 2): den centralen Theil R_0, die 5 schmalen Ringe R_1 bis R_5 und die fünf breiten Ringe M_1 bis M_5. Jeder Ring R war durch zwei Ebonitringe von der Umgebung isolirt. Es betrugen die mittleren Radien von R_0 bis R_5 bez. 5; 16; 32; 48,2; 64,3; 96,5 mm; die Flächen der genannten 6 Theile bez. 0,778; 2,966; 6,098; 8,175; 12,92; 21,82 qcm; endlich die Breiten der Ringe 1 bis 5 2,95; 3; 2,15; 3,2; 3,45 mm.

An jeden der 11 von einander isolirten Theile waren auf der Hinterseite der Platte Drähte gelöthet, welche zu Quecksilbergruben in einer Paraffinplatte führten. Immer waren

Digitized by Google

alle Drähte zur Erde abgeleitet, von ihnen derjenige, dessen Strom man messen wollte, über das Galvanometer. Die Ladung der Spitze und die Messung des Potentials geschah so, wie es im § 6 der vorigen Mittheilung beschrieben wurde; an dem benutzten Braun'schen Elektrometer entsprach ein Scalentheil 1200 Volt. Zur Messung des Stromes diente ein Deprez-d'Arsonval'sches Galvanometer von Siemens und Halske, dessen Widerstand 10000 Ohm betrug und welches mit verschiedenen Nebenschlüssen N gebraucht wurde. Die Empfindlichkeit des Galvanometers war nicht constant, sondern stieg von der einen Seite über den Nullpunkt hin nach der andern von 1,65 auf $1{,}78 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro Scalentheil. Dem wurde, wo nöthig, Rechnung getragen. Im allgemeinen sind die Potentiale in Einheiten des Braun'schen Elektrometers, die Stromstärken in Scalentheilen des ohne Nebenschluss gebrauchten Galvanometers angegeben. Nur in den Schlussformeln sind diese Einheiten durch Volt und Ampère ersetzt.

§ 3. Beziehung zwischen der Stromdichte i_0 im Centrum und dem Spitzenpotential V.

Es wurden Spitzenpotentiale von $\pm$ 4 bis $\pm$ 10 angewandt, dabei immer cyklische Messungen gemacht, also in diesem Falle das Potential successive von 4 auf 10 und von 10 wieder auf 4 gebracht. Ich lasse zuerst eine vollständige Beobachtungsreihe folgen. N ist der Nebenschluss des Galvanometers, s_0 die Galvanometerablenkung durch den Strom, welcher zu dem centralen Kreis ging, a_0 die Stärke dieses Stromes in Scalentheilen des nicht abgeschalteten Galvanometers, proportional mit i_0, der Stromdichte im Centrum. D ist die Entfernung zwischen Spitze und Platte.

Nr. 1. Spitze IV. $D = 3$ cm

V	N	s_0	s_0	s_0	a_0	a_0 ber.
−4	∞	53,3	52,1	52,7	52,7	50,5
5	9000	44,6	44,3	44,5	93,9	92,8
6	9000	69,8	68,3	69,1	145,8	146,9
7	4000	59,8	58,9	59,4	207,9	212,9
8	2000	47,6	47,4	47,6	285,6	290,7
9	2000	63,0	62,6	62,8	376,8	380,4
10	1000	44,3		44,3	487,3	482,0

Digitized by Google

Die Beobachtungen lassen sich durch die Formel

$$a_0 = C.V.(V - M) \quad (1)$$

darstellen, wo V und M die absoluten Potentialwerthe bedeuten. In dem vorliegenden Falle ergiebt die Methode der kleinsten Quadrate

$$a_0 = 5{,}93\,.\,V(V - 1{,}8).$$

In dieser empirischen Formel hat M augenscheinlich die Bedeutung des kleinsten Potentials, welches einen Strom unterhalten kann (Minimumpotential von Röntgen.[1]) In der That ergab die directe Bestimmung für dieses Potential den Werth 1,6; bei dieser Bestimmung wurde für M immer der kleinste Werth von V genommen, welcher einen *dauernden* Strom ergab; gewöhnlich erhielt ich bei etwas kleineren Werthen einen vorübergehenden Strom.

Nr. 2. Spitze III. $D = 3$ cm.

V	− 4	5	6	7	8	9	10
a_0 beob.	47,7	88,2	141,6	204,4	280,6	376,8	487,3
a_0 ber.	45,8	87,5	142	209	288	380	484

$$a_0 = 6{,}18\,V(V - 2{,}17).$$

Nr. 3. Spitze II. $D = 2$ cm.

V	− 4	5	6	7	8	9
a_0	145	278	454	667	933	1271
a_0 ber.	135	273	454	677	942	1248

$$a_0 = 21{,}0\,V(V - 2{,}4).$$

M wurde direct zu 2,3 bestimmt.

Nr. 4. Spitze II. $D = 6$ cm.

V	− 4	5	6	7	8	9
a_0	4,35	9	15,0	21,4	29,8	40,8
a_0 ber.	4,16	8,87	14,64	21,8	30,3	40,9

$$a_0 = 0{,}675\,V(V - 2{,}39)$$

M wurde durch directe Bestimmung gleich 2,33 gefunden.

1) W. C. Röntgen, Gött. Nachr. p. 390. 1878.

Digitized by Google

Nr. 1 und Nr. 2 zeigen, dass M für die Spitze IV aus dem dünneren Draht kleiner ist als für die Spitze III aus dem dickeren. Nach Nr. 3 und Nr. 4 ist M von der Entfernung D zwischen Spitze und Platte jedenfalls nur wenig abhängig und beträgt für die Spitzen I bis III bei negativer Spitzenladung ungefähr 2,3.

Nr. 5. Spitze I. $D = 3{,}18$ cm.

V	+ 4	5	6	7	8
a_0	30,1	61,7	99,5	145	204,6
a_0 ber.	30,6	60,8	99,9	148,1	208,2

$$a_0 = 4{,}5\, V(V - 2{,}3).$$

§ 4. Beziehung zwischen der Stromdichte i_0 im Centrum und der Entfernung D zwischen Spitze und Platte. Die Entfernung D wurde zwischen 2 und 7 cm cyklisch variirt. Die Beobachtungen lassen sich durch die Formel

(2) $$a_0 = \frac{A}{D^m}$$

darstellen.

Ich lasse zunächst wieder eine vollständige Beobachtungsreihe folgen. s_0 wurde auf mittlere Galvanometerempfindlichkeit corrigirt (§ 2).

Nr. 6. Spitze IV. $V = -7$.

D	N	s_0	s_0	s_0	s_0 corr.	a_0	a_0 ber.
2 cm	1000	71,8	69,8	70,8	71,5	786,5	766
3	5000	69,8	67,8	68,8	69,5	208,5	211
4	9000	39,3	39,3	39,3	39,3	82,9	84,5
5	∞	41,0	40,3	40,7	40,7	40,7	41,9
6	∞	23,6	23,0	23,3	23,2	23,2	23,4
7	∞	15,8	15,0	14,9	14,8	14,8	14,3

$$a_0 = \frac{6932}{D^{3,18}}$$

Nr. 7. Spitze II. $V = -5$.

D	1	2	3	4	5	6	7
a_0	2820	298	85,9	33,2	16,1	9,0	5,5
a_0 ber.	2873	308	83,2	32,9	16,2	9,0	5,43

$$a_0 = \frac{2873}{D^{3,21}}.$$

Digitized by Google

Die Constanten der Formel wurden aus den Beobachtungen für $D = 2$ bis $D = 7$ abgeleitet; die Extrapolation auf $D = 1$ liefert, wie man sieht, noch ein brauchbares Resultat.

Nr. 8. Spitze II. $V = -7$.

D	2	3	4	5	6	7
a_0	712	193	77,4	38,0	21,5	13,2
a_0 ber.	697	192,3	77,3	38,4	21,5	13,2

$$a_0 = \frac{6279}{D^{3,17}}.$$

Nr. 9. Spitze II. $V = -9$.

D	2	3	4	5	6	7
a_0	1321	353	143	70,3	39,5	24,5
a_0 ber.	1291	357	143	71,3	39,8	24,4

$$a_0 = \frac{11638}{D^{3,17}}.$$

Nr. 10. Spitze I. $V = -7$.

D	2	3	4	5	6	7
a_0	652	184	74,3	36,2	20,6	12,3
a_0 ber.	649	182	73,5	36,5	20,6	12,7

$$a_0 = \frac{5731}{D^{3,14}}.$$

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass n von dem Spitzenpotential (Nr. 7—9) und auch von der Art der Spitze (Nr. 6—9) ziemlich unabhängig ist. Für negative Elektricität ist nach den mitgetheilten Versuchen n im Mittel gleich 3,18 (ungefähr gleich π). Für positive Elektricität fand ich aus zwei Versuchsreihen $n = 3{,}16$.

Die correspondirenden Werthe von a_0 stimmen in Nr. 1 und Nr. 6, sowie in Nr. 4 und Nr. 7—9 gut überein; nicht so in Nr. 3 und Nr. 7—9. Der Grund ist jedenfalls, dass die kleine Entfernung von 2 cm in Nr. 3 nicht genau genug eingestellt wurde.

§ 5. Die Stromdichte auf der Platte als Function der Entfernung eines Punktes vom Centrum der Platte. In der in § 2 beschriebenen Weise wurden die Ströme durch den cen-

Digitized by Google

tralen Kreis R_0 und die Ringe $R_1 - R_5$ gemessen, wobei wieder cyklisch beobachtet wurde. Der Quotient aus dem Strom a in Scalentheilen durch den Flächeninhalt des betreffenden Ringes in Quadratcentimetern giebt die Stromdichte i für den betreffenden Ring in Scalentheilen auf das Quadratcentimeter. Bei diesen Versuchen wurde die Bedingung festgehalten, dass die Stromdichte am Rande der Platte verschwinden oder doch sehr klein sein sollte. Dadurch waren für die hier benutzte Platte Entfernungen D grösser als 3,2 cm ausgeschlossen.

Eine gute Controle der Beobachtungen erhält man, indem man aus ihnen durch mechanische Quadratur den Integralstrom J durch die ganze Platte berechnet und ihn mit dem beobachteten Werth vergleicht. Sei nämlich $j\,d\,r$ der Strom durch einen Ring von $d\,r$ mm Breite, so ist

$$J = \int j\,d\,r, \qquad j_n = \frac{a_n}{\Delta\, r_n},$$

wenn die Breite des Ringes R_n $\Delta\, r_n$ mm beträgt.

Der Werth von j für die Grenze des centralen Kreises ($r = r_0$) ergiebt sich unter der Voraussetzung, dass die Stromdichte auf diesem Kreise constant ist,

$$j_0 = \frac{a_0}{r_0^2\,\pi} \cdot \frac{2\,r_0\,\pi\,\Delta\, r}{\Delta\, r} = \frac{2\,a_0}{r_0}.$$

Sei a von Null verschieden gefunden bis zu dem Ringe R_n, dessen mittlerer Radius r_n ist. Der Integralstrom, welcher durch den zwischen diesem Ringe und dem Rande der Platte liegenden Theil derselben geht, sei gleich R gefunden. Dann ist der Integralstrom durch die ganze Platte, durch mechanische Quadratur bestimmt,

$$J = \tfrac{1}{2}\,(r_0\,j_0 + \sum_1^n (r_n - r_{n-1})\,(j_{n-1} - j_n)) + R.$$

Hiervon etwas verschieden ist der wirklich beobachtete Integralstrom J', da durch die die Metallringe begrenzenden Ebonitringe kein Strom geht. Diese Ringe hatten eine Breite von 0,5 mm. Daraus ergiebt sich:

$$J' = J - \tfrac{1}{2}\,j_0 - \sum_1^n j.$$

Hierunter folgt als Beispiel eine Beobachtungsreihe.

Digitized by Google

Nr. 11. Spitze II. $D = 3$ cm. $V = -5$.

r	a	j	i
5	87,9	35,2	113,0
16	182,4	61,8	61,5
32	110,7	36,9	18,2
48,2	44,5	16,8	5,45
64,3	0		
	$R = 75{,}5$		

$$J' = \tfrac{1}{2}\{5 \,.\, 35{,}2 + 11 \,.\, 97{,}0 + 16 \,.\, 98{,}7 + 16{,}2 \,.\, 53{,}7\}$$
$$+ 75{,}5 - 133{,}5 = 1788$$
$$J' \text{ beobachtet } = 1827$$

§ 6. Es wurden nun mit der Spitze I zwei Doppelsätze von Beobachtungsreihen dieser Art gemacht; der eine bei 3,18 cm, der andere bei 2,52 cm Spitzendistanz. Jeder Doppelsatz bestand aus zwei einfachen Sätzen, in welchen Spitzenpotentiale bez. von -4 bis -8 und $+4$ bis $+8$ angewandt wurden. Die Beobachtungsreihen jedes einfachen Satzes wurden ununterbrochen hintereinander gemacht.

Unter Nr. 12 sind die beobachteten und die nach § 5 durch mechanische Quadratur berechneten Werthe von J' zusammengestellt.

Nr. 12. Spitze I.

V	$D = 3{,}18$ cm		$D = 2{,}52$ cm	
	J' beob.	J' ber.	J' beob.	J' ber.
-4	5787	5776	1089	1074
-5	4060	4108	2219	2128
-6	2795	2824	3733	3823
-7	1665	1706	5585	5703
-8	826	835	7797	7916
$+4$	484,8	466,2	623	573
$+5$	1091	1018	1348	1159
$+6$	1884	1801	2332	2310
$+7$	2821	2737	3483	3420
$+8$	3978	3936	4989	4926

Digitized by Google

Unter Nr. 13—16 sind die in den verschiedenen Abständen r vom Centrum vorgefundenen Stromdichten i verzeichnet.

$V=4$		$V=5$		$V=6$		$V=7$		$V=8$			
i	i/i_0	i	i/i_0	i	i/i_0	i	i/i_0	i	i/i_0	i/i_0 Mittel	i/i_0 ber.

Spitze I. $D = 3{,}18$ cm.

Nr. 13. Negatives Spitzenpotential.

0	42,8		85,1		137,4	0	201,4		285			
16	25,7	0,601	50,4	0,591	82,2	0,599	119,7	0,594	167	0,586	0,594	0,592
32,0	8,5	0,200	16,6	0,195	27,0	0,196	39,5	0,196	55	0,193	0,196	0,197
48,2	2,8	0,066	5,6	0,066	9,3	0,068	13,6	0,068	19	0,067	0,067	0,062
64,3	0,6	0,014	1,8	0,021	3,0	0,022	4,5	0,022	6,3	0,020	0,020	0,023
96,4					0,05	0,0003	0,24	0,0012	0,63	0,0012		

Nr. 14. Positives Spitzenpotential.

0	30,1		61,7		99,5		145		204,6			
16	17,5	0,584	36,7	0,596	57,8	0,586	85,9	0,592	120,3	0,588	0,588	0,576
32	5,3	0,177	111,5	0,186	17,7	0,178	26,7	0,184	38,4	0,188	0,183	0,180
48,2	0,59	0,0195	3,5	0,057	5,3	0,054	8,4	0,058	12,2	0,060	0,050	0,053
64,3					1,5	0,015	2,4	0,017	3,6	0,018	0,017	0,018

Spitze I. $D = 2{,}52$ cm.

Nr. 15. Negatives Spitzenpotential.

0	89,5		172,6		286,4		425		588			
16	41,4	0,462	80,7	0,468	134,0	0,468	196	0,461	272	0,462	0,465	0,454
32	9,7	0,109	19,4	0,113	31,9	0,112	47,5	0,112	64,9	0,110	0,111	0,107
48,2	2,38	0,027	5,2	0,030	8,9	0,031	13,4	0,032	18,4	0,031	0,030	0,028
64,3					2,1	0,007	3,6	0,009	5,3	0,009	0,008	0,009

Nr. 16. Positives Spitzenpotential.

0	59		120		198		287		401			
16	25,9	0,440	54,5	0,454	90,8	0,458	132	0,458	188	0,469	0,456	0,447
32	5,3	0,090	11,4	0,095	19,7	0,099	29,5	0,103	42,9	0,107	0,099	0,103
48,2			0,3	0,003	4,4	0,022	27,3	0,026	11,0	0,028	0,025	0,026

In dieser Tabelle ist jedesmal die Grösse i/i_0, d. h. das Verhältniss der Stromdichte im Abstand r vom Centrum zu der Stromdichte im Centrum mitverzeichnet. Aus der Tabelle geht hervor, dass für Punkte der Platte, welche dem Rande des Stromgebietes nicht zu nahe liegen, i/i_0 unabhängig vom Spitzenpotential ist, solange dessen Zeichen ungeändert bleibt; d. h. für solche Punkte ist bei einer bestimmten Spitzendistanz

Digitized by Google

die Stromdichte in einer bestimmten Entfernung vom Centrum derselbe Bruchtheil von der Stromdichte im Centrum, unabhängig von der Grösse des Spitzenpotentials bei gleichem Vorzeichen desselben. Es sind deshalb die Mittelwerthe der Grösse i/i_0 für jeden einzelnen Beobachtungssatz in der 12. Columne verzeichnet. Aus diesen Mittelwerthen geht hervor, dass die Stromdichte bei positivem Spitzenpotential etwas schneller, als bei negativem gegen den Rand hin abfällt.

§ 7. Setzt man nun

$$\cos\Theta = \frac{D}{\sqrt{r^2 + D^2}},$$

bezeichnet also durch Θ den Winkel, welchen die von der Spitze nach einem Punkte der Platte gezogene Linie mit der kürzesten Entfernung zwischen Spitze und Platte bildet, so können die Beobachtungen durch die Formel

$$i = i_0 \cdot \cos^m \Theta \tag{3}$$

dargestellt werden, solange Θ nicht grösser als etwa 65° wird.

Die folgende Tabelle zeigt für drei Beobachtungsreihen mit einer Spitzendistanz $D = 3$ cm und einem Spitzenpotential von -5, inwieweit die berechneten Werthe von i mit den beobachteten übereinstimmen. Zugleich geht aus der Tabelle hervor, dass m von der Natur der Spitze nur wenig abhängt, indem es für die Spitze IV aus dünnem Draht nur wenig anders, als für die Spitzen II und III aus dickerem Draht sich ergiebt. m wurde aus den Beobachtungen als Mittelwerth der Grösse $(\log i - \log i_0)/\log\cos\Theta$ gefunden.

Nr. 17. $D = 3$ cm. $V = -5$.

r	Θ	Sp. II. $m = 4{,}79$		Sp. III. $m = 4{,}60$		Sp. IV. $m = 4{,}63$	
		i beob.	i ber.	i beob.	i ber.	i beob.	i ber.
0	0°	113		112,5		122,5	
16	28° 5′	61,5	61,7	62,8	61,4	67,9	68,1
32	46 51	18,2	18,4	19,1	19,2	21,2	21,1
48,2	58 6	5,5	5,34	6,3	5,9	6,9	6,4
64,3	64 59			1,99	2,1	2,1	2,3
96,5	72 43			0,9	0,4		

Dass m von dem Spitzenpotential unabhängig ist, ergiebt sich aus § 6. Zur weiteren Prüfung der Formel (3) sind nach

Digitized by Google

ihr auch die Mittelwerthe von i/i_0 Nr. 13 bis 16 berechnet. Aus den dort angegebenen Werthen von m ergiebt sich, dass, wie schon aus § 6 hervorgeht, m für positive Elektricität etwas grösser als für negative ist.

Im Mittel wurde hiernach für negative Elektricität $m = 4{,}65$, für positive Elektricität $m = 4{,}82$ gefunden.

§ 8. Der Integralstrom J_Θ durch die Platte bis zum Winkel Θ ist

$$\int_0^\Theta 2\pi r\,dr\,.\,i \quad \text{oder nach (3), und da} \quad \operatorname{tg}\Theta = \frac{r}{D},$$

$$J_\Theta = 2\pi D^2 i_0 \,.\int_0^\Theta \cos^{m-3}\Theta \sin\Theta\, d\Theta,$$

$$J_\Theta = i_0 \cdot \frac{2\pi D^2}{m-2} \cdot \{1 - \cos^{m-2}\Theta\}. \tag{4}$$

Berechnet man nach (4) den Integralstrom durch die ganze Platte ($\Theta = \pi/2$), so findet man denselben nicht unerheblich grösser, als beobachtet. Dagegen stimmt bis $\Theta = 65°$ (4) genügend mit der Beobachtung überein. Daraus geht hervor, dass am Rande des Stromgebietes i rascher als nach Formel (3) nach dem Rand hin abfällt; oder dass die Formel (3) auf das Gebiet zwischen $\Theta = 0$ und $\Theta = 65°$ zu beschränken ist.

Zur Erläuterung des Gesagten greife ich einige Beispiele heraus.

1. Die dritte der unter Nr. 17 mitgetheilten Reihen (Spitze IV, $V = -5$, $D = 3$ cm) ergab $J' = 2186$, ferner folgende zusammengehörigen Werthe von r und j (§ 5):

r	5	16	32	48,2	64,3	96,5
j	38,1	68,2	43,1	21,3	8,6	0 ,

endlich den Reststrom R durch den jenseits $r = 64{,}3$ liegenden Theil der Platte $= 47$.

Daraus (§ 5):

$$J = J' + \tfrac{1}{2} j_0 + \sum_1^n j = 2186 + 160 = 2346.$$

Die Berechnung nach (4) liefert mit $m = 4{,}62$, $i_0 = 122{,}5$ $J = 2600$. Dagegen ist der bis $r = 64{,}3$, $\Theta = 64°\,59'$ beobachtete Integralstrom $J_\Theta = 2346 - 47 = 2299$, während (4) hiermit genügend übereinstimmend 2330 liefert.

Digitized by Google

Ich lasse noch zwei Beispiele aus Nr. 15 bis 16 folgen.

2. Spitze I. $V = -8$. $D = 2{,}52$ cm. $J' = 7797$.

r	5	16	32	48,2	64,3	96,5
j	183	273	132	56,6	21,6	0 .

Reststrom R jenseits $r = 64{,}3$, $\Theta = 68{,}6°$, $R = 126$

J beob. $= J + 575 = 8372$,

J ber. ($i_0 = 588$, $m = 4{,}63$) $= 8792$.

Dagegen bis $\Theta = 68{,}6°$

J_Θ beob. $= J - 126 = 8246$,

J_Θ ber. $= 8166$.

3. Spitze I. $V = +8$. $D = 2{,}52$ cm. $J' = 4989$.

r	5	16	32	48,2	64,3
j	125	189	87,1	34,0	0 .

Reststrom R jenseits $r = 48{,}2$, $\Theta = 62{,}5°$, $R = 150$

J beob. $= J' + 373 = 5362$,

J ber. ($i_0 = 401$, $m = 4{,}73$) $= 5849$.

Dagegen bis $\Theta = 62{,}5°$

J_Θ beob. $= J - 150 = 5212$,

J_Θ ber. $= 5130$.

§ 9. Die empirischen Formeln (1) bis (3) sind aus Versuchen mit einer Platte von 19,6 cm Durchmesser abgeleitet worden, und es fragt sich, ob eine unendlich grosse Platte andere Resultate ergiebt.

Um dies zu prüfen, wurde zunächst eine Platte von 84 cm Durchmesser aus vier auf einen ebenen Tisch geklebten Nickelpapierquadranten gebildet. Der centrale Theil, in welchem die Quadranten zusammenstiessen, wurde durch eine Zinkplatte von 17,8 cm Durchmesser ersetzt; in die Mitte dieser war ein Messingplättchen von 10,2 mm Durchmesser durch einen Ebonitring isolirt eingesetzt, wie § 2 beschrieben ist.

Zunächst wurden Versuche zur Prüfung der Formel (1) wie im § 3 angestellt.

Nr. 18. Scheibe von 84 cm Durchmesser.
Spitze II. $D = 3$ cm. Bar. red. 760,8 mm.

V	-4	5	6	7	8	9
a_0	47,8	96,0	156,5	225,6	317,4	**429,7**
a_0 ber.	45,9	92,8	153,7	228,8	**318,1**	**421,5**

$$a_0 = 7{,}07 \,.\, V(V - 2{,}38).$$

Digitized by Google

Das Minimumpotential M wurde direct zu 2,35 bestimmt. Darauf wurde die Formel (2) wie in § 4 geprüft.

Nr. 19. Spitze II. $V = -7$. Bar. red. 758,7.

D	2 cm	3	4	5	6	7
a_0	803	225,4	89,9	43,8	25,1	15,1
a_0 ber.	819	224	89,5	44,3	24,7	15,0

$$a_0 = \frac{7504}{D^{2,19}}.$$

Aus Nr. 18 und Nr. 19 geht hervor, dass die Formeln (1) und (2) für die grosse Platte bestehen bleiben und dass in (1) das Minimumpotential M, in (2) der Exponent n für die grosse Platte sehr nahe denselben Werth wie für die kleine hat. Als indessen die Versuche gleich nachdem sie an der grossen Platte gemacht waren, an der kleinen wiederholt wurden, ergaben sich die Werthe i_0 für die kleine Platte um mehrere Procente kleiner als für die grosse. Dies konnte daher rühren, dass der die kleine centrale Scheibe isolirende Ebonitring bei der grossen Platte etwas versenkt war und daher die Mantelfläche der kleinen Scheibe nicht völlig deckte.

Um aber eine sichere Entscheidung darüber zu gewinnen, ob die Constanten a und A durch die Vergrösserung der Platte verändert würden und um zugleich die Formel (3) für eine grosse Platte zu prüfen, liess ich eine ebene, kreisförmige Zinkscheibe von 100 cm Durchmesser herstellen und aus ihr eine centrale Scheibe von der Grösse der kleineren Scheibe entfernen, sodass ein Kreisring von 100 cm äusserem Durchmesser entstand, in welchen die kleine Scheibe von 19,6 cm Durchmesser gerade hineinpasste. Es wurden nun Versuche wie in § 5 und 6 angestellt, einmal, indem der grosse, zur Erde abgeleitete Ring um die Scheibe herumgelegt war, das andere Mal nach Entfernung desselben, und dabei die folgenden Ergebnisse erhalten.

Digitized by Google

Nr. 20. $D = 3$ cm. Bar. red. 759,7.

r	Mit Ring i	Ohne Ring i
0	106,9	107,2
16	61,1	61,2
32	18,0	18,0
48,2	5,32	5,3
64	0,17	0
R	89,7	82
J	1794	1790

Der Reststrom R wurde von $r = 48{,}2$ $\Theta = 58^0\,6'$ ab genommen.

Aus dieser Versuchsreihe geht hervor, dass bis zu $\Theta = 58^0$ der Ring ohne Einfluss auf die Stromdichte ist und dass erst am Rande des Stromgebietes ein solcher Einfluss, wenn auch nur in geringem Maasse, sich zeigt. Die Formel (3) ist daher für eine unendlich grosse Platte auf Winkel $\Theta <$ etwa 60^0 zu beschränken.

§ 10. Als Endresultat der ganzen Untersuchung kann die Zusammenfassung der empirischen Formeln (1)—(3) hingestellt werden, welche sich folgendermaassen formuliren lässt.

Steht einer unendlich grossen ebenen Platte im Abstande D eine Spitze P gegenüber, welche auf dem absoluten Potentialwerth V gehalten wird, so ist die Dichte des die Luft zwischen Spitze und Platte durchfliessenden Stromes in einem Punkt Q der Platte

$$i = \frac{a}{D^n} \cdot V(V - M) \cos^m \Theta \ldots . \quad (5)\ \Theta < 60^0\ V > M,$$

wo Θ den Winkel bedeutet, welchen PQ mit der kürzesten Entfernung zwischen Spitze und Platte einschliesst. a und M sind positive Constanten, welche von der Natur der Spitze abhängen, m und n wurden von der Natur der Spitze merklich unabhängig gefunden und zwar im Mittel $n = 3{,}17$, m für negatives Spitzenpotential $= 4{,}65$, für positives $= 4{,}82$.

Für $\Theta = 0$ ist die Formel verificirt worden bei Werthen des Spitzenpotentials V zwischen ± 4800 und ± 12000 Volt, bei Werthen der Spitzendistanz D zwischen 1 und 7 cm; für andere Werthe von Θ zwischen $D = 2$ und 3 cm.

Digitized by Google

Der Integralstrom J_Θ durch die Platte, genommen von $\Theta = 0$ bis $\Theta = \Theta$, ergiebt sich aus (5)

$$(5) \quad \begin{cases} J_\Theta = i_0 \frac{2\pi}{m-2} \cdot D\{1 - \cos^{m-2}\Theta\} \\ \quad = \frac{2\pi}{m-2} \cdot \frac{a}{D^{m-2}} \cdot V(V-M)\{1 - \cos^{m-2}\Theta\}. \end{cases}$$

§ 11. Ich verzeichne hierunter noch in Ampère aufs Quadratcentimeter die Werthe von i_0, welche sich im Mittel für einige der benutzten Spitzen bei negativem Spitzenpotential ergeben haben. V bedeutet nunmehr den absoluten Werth des Spitzenpotentials in Volt, D ist in Centimetern auszudrücken. Die Schwankungen des Barometerstandes sind, obgleich nicht ohne bemerkbaren Einfluss, bei der Bildung der Mittelwerthe unberücksichtigt geblieben.

Spitze I. $i_0 = \frac{3{,}23}{D^{0{,}14}} \cdot V(V-2770) \cdot 10^{-13} \frac{\text{Amp.}}{\text{qcm}}$

Spitze II. $i_0 = \frac{3{,}05}{D^{0{,}17}} V(V-2880) \cdot 10^{-13}$

Spitze III. $i_0 = \frac{2{,}89}{D^{0{,}17}} V(V-2240) \cdot 10^{-13}$

Berlin, den 10. November 1898.

(Eingegangen 4. December 1898.)

Digitized by Google

4. *Ueber die Structur des Kathodenlichtes und die Natur der Lenard'schen Strahlen; von E. Goldstein.*

(Aus dem Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin vom 21. October 1897.)

In früheren Arbeiten habe ich gezeigt[1]), dass das Kathodenlicht inducirter Entladungen nicht homogen ist, sondern aus drei einander durchdringenden Lichtarten von abweichenden Eigenschaften besteht. Diese drei Lichtarten entsprechen den drei sogenannten Schichten des Kathodenlichtes. Die erste und die zweite Schicht bestehen aus geradlinigen, von der Kathode ausgehenden Strahlen, welche die dritte Schicht durchdringen. Von dem Lichte der dritten Schicht wurde nachgewiesen, dass es durch ausgedehnte Strecken jenseits einer Biegung des Entladungsrohres sich fortzupflanzen, um eine Ecke bis zu Stellen sich auszudehnen vermag, bis zu denen von der Kathode wie von der inneren Grenze der dritten Schicht keine Geraden durch den evacuirten Raum mehr gezogen werden können. Feste Körper, die in Strahlenbündel der zweiten Schicht eingesenkt waren, erzeugten Schattenräume, die mit Licht der dritten Schicht erfüllt waren; wurden die Körper ausserhalb jener geradlinigen Bündel der zweiten Schicht nur in Licht der dritten Schicht eingesenkt, so wurden sie vom Lichte der dritten Schicht rings umhüllt, und es zeigte sich gar kein Schattenraum.

In dem nachfolgenden weiteren Bericht über das Verhalten der dritten Schicht sollen die Bezeichnungen K_3-Licht und K_2-Licht oder -Strahlen im Interesse kürzerer Ausdrucksweise gelegentlich an Stelle der Bezeichnungen Licht, bez. Strahlen der dritten oder zweiten Schicht gebraucht werden.

Bei der Fortsetzung der 1892 veröffentlichen Untersuchung fiel mir auf, dass bei Benutzung gebogener Gefässe, wie Fig. 1, das Licht der dritten Schicht nicht beliebig vielen, starken Biegungen des Entladungsrohres folgte, sondern z. B. bei der

1) E. Goldstein, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1886. p. 691; 1892. p. 827; Wied. Ann. **64.** p. 38. 1898; **51.** p. 622. 1894.

Digitized by Google

gezeichneten Röhrenform sehr kurz hinter der zweiten Biegung abschloss, und zwar war das K_3-Licht in den verschiedensten Röhrenexemplaren bei seiner grössten Ausdehnung jedesmal nur gerade so weit zu verfolgen, wie die diffus reflectirten Kathodenstrahlen, die durch das Aufprallen der K_2-Strahlen auf die (in der Figur schraffirte) Wandfläche erzeugt werden.[1]) Der Verbreitungsbezirk der reflectirten Strahlen grenzt sich vermöge ihrer Fähigkeit, Phosphorescenz zu erregen, an der Glaswand gut bestimmbar ab.[2])

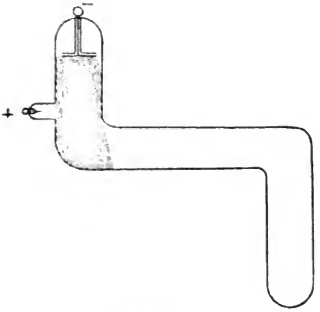


Fig. 1.

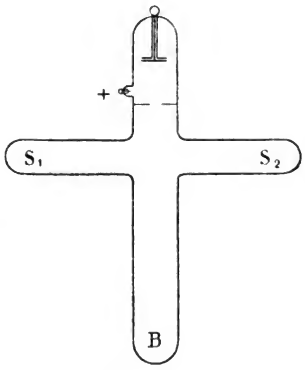


Fig. 2.

Der anscheinende Connex würde sich erklären, wenn das Licht der dritten Schicht ebenfalls aus Strahlen bestände, die durch diffuse Reflexion der K_2-Strahlen an der Glaswand erzeugt würden. Diese Annahme entfällt jedoch, weil das K_3-Licht um die Kathode sich auch in weiten Gefässen bildet, wenn die K_2-Strahlen die Wand noch nicht erreichen. Ebenso kann nicht angenommen werden, dass zwar nicht das ganze

1) E. Goldstein, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1881. p. 775; Wied. Ann. **15.** p. 246. 1882.

2) Als Kathoden dienten in den beschriebenen Versuchen Kreisscheiben von 10—20 mm Durchmesser aus Aluminium, deren Stiel durch Glasrohr und deren hintere Fläche durch einen congruenten Glasschirm isolirt war.

Digitized by Google

K_3-Licht im allgemeinen, aber doch derjenige Antheil, der um Ecken und Biegungen herumzugehen scheint, durch Reflexion der K_2-Strahlen an den Wänden dieser Ecken und Biegungen entsteht. Denn die Erfüllung solcher Seitenräume mit K_3-Licht fand auch statt bei Gefässen wie Fig. 2, bei denen ein durch ein Diaphragma ausgeschnittenes enges K_2-Strahlenbündel die Glaswand erst am Boden des Schenkels B traf, während trotzdem K_3-Licht mindestens 7 cm weit in die 25 mm weiten Schenkel S_1 und S_2 hineinreichte.

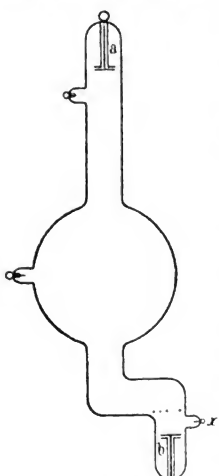


Fig. 3.

Gleichwohl erscheint es, obschon die dritte Schicht als Ganzes Biegungen auskleidet und um Ecken herumreicht, doch denkbar, dass sie aus geradlinigen Elementen, ebenfalls aus Strahlen besteht. Nur muss der Ursprung dieser Strahlen nicht an der Kathode gesucht werden. Das K_3-Licht reicht nämlich, wenn es seine grösste Ausdehnung erlangt hat, welches auch die Form der Röhre sei, stets *gerade bis zu denjenigen Stellen, bis zu denen noch Gerade von irgend welchen Punkten der K_2-Strahlen durch den Gefässraum gezogen werden können.* Diese Grenzen fallen naturgemäss, wie der unmittelbare Anblick der Figuren ergiebt, sehr nahe zusammen mit der Ausbreitungsgrenze der diffus reflectirten Kathodenstrahlen, die bis dorthin reichen, wohin man noch Gerade von der durch die K_2-Strahlen getroffenen Wandfläche ziehen kann.

In der That haben nun die weiteren Beobachtungen die folgende Auffassung bestätigt: *Die dritte Schicht des Kathodenlichtes besteht aus geradlinigen Strahlen, die aber weder von der Kathodenoberfläche noch von der inneren Grenze der dritten Schicht entspringen, sondern von den Strahlen der zweiten Schicht; und zwar gehen K_3-Strahlen von allen Punkten der K_2-Strahlen aus und von jedem Punkt nach allen Richtungen im Raume.*

Digitized by Google

Es sei gestattet, einige Versuche zu skizziren, welche hieraus gezogene Folgerungen bestätigen.

Ist die erwähnte Auffassung zutreffend, so wird, wie schon beobachtet[1]), das K_3-Licht einer in einem langen geraden Kugelhalse befindlichen Kathode (Fig. 3) die Kugel erfüllen, auch wenn Theile der Kugel von der Kathode aus nicht geradlinig erreichbar sind; dagegen wird von einer ganz gleichen, von der Kugel gleichweit entfernten Kathode kein K_3-Licht in die Kugel gelangen, wenn der Hals so gebogen ist, dass von keinem Punkte des K_2-Bündels eine Gerade durch den evacuirten Raum in die Kugel gezogen werden kann. Der Versuch bestätigt dies. War *a* Kathode, so war die ganze 11 cm weite Kugel von blauem Licht erfüllt; war *b* Kathode, so liess sich kein blaues Licht in der Kugel erkennen, auch nicht, wenn alles positive Licht durch Anbringung einer *b* nahen Anode *x* beseitigt war. — Analog zeigt sich schon bei einer Röhre, wie Fig. 1, wenn man in dem horizontalen Schenkel eine neue Biegung anbringt, dass die absolute Länge des K_3-Lichtes vermindert wird, indem es schon kurz hinter der neuen Biegung schliesst, ohne die zweite zu erreichen. So kann anfänglich der innerlich unwahrscheinliche Anschein entstehen, als bestände die dritte Schicht aus Licht, das um eine Biegung, aber stets nur um *eine* Biegung herumgehen kann. Worauf es thatsächlich ankommt, zeigt eine leichte Modification des Versuches mit der Röhre, Fig. 3. Die Kugel bleibt nämlich dunkel, selbst wenn man die Kathode *b* bis in die punktirte Stellung, also noch über die nächste Biegung nach der Kathode hin vorschiebt. Dann hätte das K_3-Licht also nur noch um *eine* Biegung herumzugehen, um in die Kugel zu gelangen. Der Grund, dass jetzt auch diese eine Biegung nicht überwunden wird, liegt darin, dass bei dieser Stellung der Kathode kein Punkt des K_2-Bündels durch Gerade mit der Kugel zu verbinden ist.

Sogar bei geradem Hals findet wenigstens ein partieller Ausschluss des K_3-Lichtes von der Kugel, conform der dargelegten Anschauung, statt, wenn die Kathode eine Lage wie

1) E. Goldstein, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1892. p. 832; Wied. Ann. 51. p. 629. 1894.

Digitized by Google

in Fig. 4 hat. In der Kugel tritt ein blauer Lichtconus, der vom Magneten wie Kathodenstrahlen deformirt wird, auf, soweit als Gerade vom K_2-Bündel in die Kugel reichen. Die ausserhalb der dadurch bestimmten Grenzen gelegenen Theile der Kugel aber erhalten kein K_3-Licht. — In dem Gefässe Fig. 5 sind die Schenkel B und C gleich lang. Während hier B vom K_3-Licht völlig erfüllt wird, reicht es in C nur ein ganz kurzes Stück hinein, soweit als Gerade vom K_2-Bündel sich erstrecken.

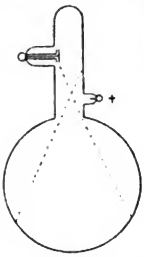


Fig. 4.

Wegen der Möglichkeit, durch die Schwäche der Lichterscheinungen über ihre Ausdehnung getäuscht zu werden, habe ich in diesen Versuchen wiederholt die Methode der Dauerphotographie angewendet, um die Lichteindrücke bis zu ausreichender Stärke zu summiren. Die lichtschwachen Theile der Röhren wurden, während für die hellen Theile wenige Secunden Exposition ausreichten, mit einem lichtstarken Zeiss-Anastigmaten $f/6{,}3$ bis zu 7 Minuten aufgenommen. Die Grenzen der lichtschwachen Theile traten dann sehr deutlich hervor und entsprachen ganz der angeführten Annahme über ihren Ursprung.

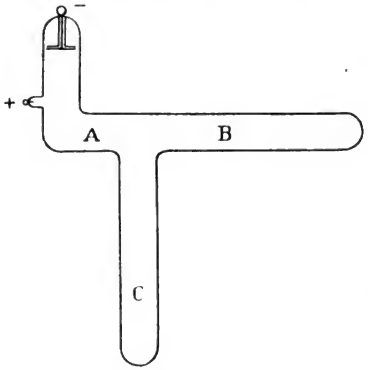


Fig. 5.

Aus dem dargelegten Ursprung der K_3-Strahlen erklärt sich nun leicht das von dem K_2-Licht abweichende Verhalten der dritten Schicht, das ich in der Arbeit von 1892 beschrieben habe. Der Schattenraum, der in einem Bündel K_2-Strahlen durch einen eingeschalteten festen Körper erzeugt wird, ist

Digitized by Google

von K_3-Licht erfüllt, weil die den Schattenraum einschliessenden Theile des K_2-Bündels K_3-Strahlen in ihn wie nach allen Seiten aussenden. Dass hinter einem, ausserhalb der K_2-Strahlen nur in K_3-Licht eingetauchten Object gar kein Schatten entsteht, erklärt sich daraus, dass bei der Ausdehnung des K_2-Bündels zu jedem Phnkt hinter dem Schattenobject noch K_3-Strahlen gelangen können.

Es sollten jedoch auch im K_3-Licht principiell Schattenräume sich herstellen lassen, wenn nämlich die Breite des Schattenobjectes grösser ist als die des aufgefangenen K_2-Bündels, da alsdann von letzterem in einem gewissen Raum hinter dem Object keine Geraden möglich sind. Realisirt man diese Bedingungen, indem man ein breites Schattenobject in eine schmale Stelle des convergenten Bündels einer Hohlspiegelkathode bringt, oder indem man das schwach divergente K_2-Bündel einer ebenen Kathode durch ein über seinen Querschnitt hinausreichendes Object auffängt, so sieht man, dass hinter dem letzteren jetzt in der That ein fast ganz dunkler Raum entsteht. Die Bedeutung des noch in ihm auftretenden ganz matten Lichtes soll später erörtert werden.

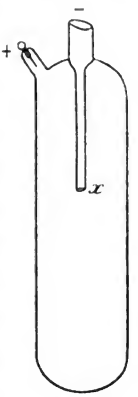


Fig. 6.

In früheren Arbeiten habe ich nachgewiesen, dass qualitative Identität in allen charakteristischen Eigenschaften zwischen dem Kathodenlicht und dem secundären negativen Licht besteht. In dem citirten Aufsatz über die sogenannte Schichtung des Kathodenlichtes[1]) habe ich auch gezeigt, dass das secundäre negative Licht aus zwei Lichtarten besteht, von denen die eine den Strahlen der zweiten Schicht, die andere der dritten Schicht des Kathodenlichtes entspricht. Auch beim secundären negativen Licht bewährt sich die oben skizzirte Auffassung von der Entstehung des K_3-Lichtes.

Wenn man die Entladung in verdünnter Luft aus einem weiten Theil in ein enges Rohr treten lässt (Fig. 6), so dehnt

1) E. Goldstein, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1892. p. 827; Wied. Ann. **51.** p. 622. 1894.

Digitized by Google

sich das Büschel des secundären negativen Lichtes mit einem helleren bläulichen Centraltheile und einer ihn umgebenden dicken rothgelben Lichtmasse von der Oeffnung immer weiter in das weitere Rohr aus. Während das Centralbündel sich nur nach vorn, nach dem Gefässboden hin, ausbreitet, bemerkt man, dass das rothgelbe Licht sich auch nach rückwärts, in den oberen Theil des Cylinders ausdehnt, wohin von der Oeffnung selbst keine geraden Strahlen gelangen können. Dabei erreicht es nach rückwärts aber nur begrenzte Länge, im allgemeinen nur von einigen Centimetern, während es nach vorn sehr lange Gefässe bis zum Boden erfüllt. Dieser Unterschied bleibt unerklärt, wenn man annimmt, dass das ganze rothgelbe Licht gleich dem Centralbündel von der Oeffnung ausstrahlt; er erklärt sich aber leicht, wenn die Ausgangsstellen über das ganze Centralbündel vertheilt sind. Die Längen der rothgelben Strahlen, die nach vorn den Boden erreichen, sind nicht grösser als die kurzen, nach rückwärts sich ausdehnenden Strahlen; sie erreichen den Boden nur deshalb, weil sie erst in seiner Nähe aus dem langen Centralbündel ausstrahlen. — Entsprechend zeigt sich bei Metallkathoden, deren eine Fläche durch einen ihr congruenten Glasschirm isolirt ist, blaues K_3-Licht auch in dem Raum an der isolirten Seite. Es wird von den der Kathode näheren Theilen des K_2-Lichtes ausgesendet und bleibt deshalb scheinbar kürzer als das nach vorn mit den K_2-Strahlen seine Ausgangsstelle immer weiter vorschiebende K_3-Licht. — Aus demselben Princip erklärt sich auch, weshalb das an der Vorderseite einer sehr kleinen Kreisscheibe bei gewisser Dichte halbkugelförmige K_3-Licht bei weiter verminderter Gasdichte sich nicht gleichmässig ausdehnt, sondern an Stelle der halbkugeligen eine in Richtung der Kathodenaxe verlängerte Form annimmt.

Vollständig erklären sich endlich, im Gegensatz zu bisherigen Erklärungsversuchen, die Formen, die das Kathodenlicht im magnetischen Felde zeigt, aus der Annahme, dass nur der centrale Theil des sichtbaren magnetisch deformirbaren Lichtes als conisches Bündel von relativ geringer Apertur von der Kathode selbst ausgeht, während die übrigen sichtbaren, an der Bildung der magnetischen Curven mitbetheiligten Strahlen aus jenem Bündel und zwar entlang seinem ganzen

Digitized by Google

Verlaufe entspringen. Analog erklären sich die Gestalten des secundären negativen Lichtes im magnetischen Felde.

Doch muss ich mit Rücksicht auf den Raum, den die hierbei unumgängliche Schilderung und Erörterung von Formendetails erfordern würde, die nähere Durchführung dieser Erklärungen mir für eine andere Abhandlung vorbehalten. Es sei nur bemerkt, dass die geradlinigen K_3-Strahlen vom Magneten ebenso abgelenkt und deformirt werden wie die K_2-Strahlen.

Wenn von jedem Punkte eines K_2-Strahles nach allen Seiten neue Strahlen ausgesandt werden, so liegt die Frage nahe, ob nicht von den verschiedenen Punkten der letzteren abermals neue Strahlen ausgesandt werden. Andeutungen dafür, dass dies in der That der Fall, liegen in gewissen Beobachtungen. Z. B. zeigt sich, wie oben erwähnt, dass das Innere der Schattenräume, die im K_3-Licht zu erzeugen sind, noch nicht absolut lichtlos ist, sondern mit einem völlig lichtlosen Raum verglichen noch eine ganz matte Erhellung zeigt. Ohne auf andere analoge Versuche einzugehen, möchte ich nur hervorheben, dass, falls thatsächlich von den K_3-Strahlen abermals neue Strahlen ausgehen, diese letzteren jedenfalls ausserordentlich viel lichtschwächer sind als das K_3-Licht. In erster Annäherung kann also das Kathodenlicht so betrachtet werden, als wenn von ihm nur einmal ein secundäres Strahlensystem gebildet wird, dessen Strahlen dann nahe ungestört ihren geradlinigen Weg fortsetzen. Dass die geradlinige Ausbreitung der K_3-Strahlen verdeckt erscheint, rührt also nicht davon her, dass die Strahlen immer wieder sogleich von neuem diffundirt werden, sondern davon, dass die von jedem Punkte eines K_2-Strahles nach allen Seiten ausgehenden K_3-Strahlen sich mit K_3-Strahlen theils von anderen Punkten desselben Strahles, theils von anderen K_2-Strahlen durchkreuzen.

Es schien mir zweckmässig, die beobachteten Erscheinungen, soweit ich vermochte, rein objectiv zu beschreiben, wie sie mir vor mehreren Jahren entgegengetreten sind, ohne dem Phänomen der Strahlenemission aus Strahlen eine Erklärung unterzulegen. Will man jedoch eine Erklärung versuchen, so ist es naheliegend, die Grundsätze zu verwenden,

Digitized by Google

die von Hrn. Lenard[1]) inzwischen für die diffusen Strahlen erschlossen worden sind, welche aus von K_2-Strahlen getroffenen dünnen Metallwänden nach aussen treten. A priori stand die Anwendbarkeit dieser Ermittelungen auf eigentliche Kathodenstrahlen im Vacuum nicht fest. Denn Hr. Lenard hat ermittelt, was aus den diffus nach allen Seiten sich ausbreitenden Strahlen wird, die jenseits einer von gewöhnlichen, nur nach einer Richtung sich fortpflanzenden Kathodenstrahlen getroffenen dünnen Metallwand auftreten. Die Annahme, dass jene diffusen Strahlen mit den einfach gerichteten inneren Strahlen qualitativ identisch und dass die einen nur die Fortsetzung der anderen sind, ist noch nicht erwiesen worden. Beim Durchgang durch Gase scheinen jedoch beide Strahlenarten gleichartig beeinflusst zu werden. Hr. Lenard gelangte zu dem Schlusse, dass die von ihm untersuchten Strahlen Vorgänge in so ausserordentlich kleinen Dimensionen sind, dass schon Dimensionen von molecularer Grössenordnung in Betracht kommen, sodass schon die einzelnen Gasmolecüle als gesonderte Hindernisse wirken und wie in optischen Strahlen suspendirte feste Theilchen das Licht zerstreuen. Von mir selbst waren schon 1881 l. c. die Erscheinungen beschrieben, welche auftreten, wenn Kathodenstrahlen auf eine ausgedehnte feste Wand fallen, und ich hatte gefunden, dass sie dann jedesmal, auch von Flächen von höchster Politur, diffus reflectirt werden. Die diffus reflectirten Strahlen sind magnetisch deformirbar. Soweit ich die im Laufe der Zeit von mir beobachteten Erscheinungen zu übersehen vermag, scheint es mir nun zulässig und erfahrungsgemäss für die Auffindung neuer Thatsachen nützlich, die Lenard'sche Ermittelung in dem Satze zu präcisiren: *Kathodenstrahlen, die auf ein Gastheilchen treffen, erfahren an demselben qualitativ gleiche Veränderungen, wie an einer ausgedehnten festen Wand.* Dieser Satz erlaubt dann, in ziemlicher Allgemeinheit Gruppen von scheinbar differenten Erscheinungen zu übersehen und zusammenzufassen.

Man gelangt dann also zu der Auffassung, dass die diffus reflectirten Kathodenstrahlen und die Strahlen der dritten Schicht des Kathodenlichtes gleicher Art sind, die einen er-

1) Lenard, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1893. p. 3; Wied. Ann. 51. p. 225. 1894.

Digitized by Google

zeugt durch Aufprallen der Kathodenstrahlen auf eine feste Wand, die anderen durch ihr Aufprallen auf Gastheilchen.

Ob nun dem Aufprallen in der That nur eine blosse Diffusion folgt, mit anderen Worten, ob die als reflectirt bezeichneten Strahlen völlig gleichartig sind mit den ursprünglich einfallenden K_2-Strahlen, kann freilich noch nicht bestimmt entschieden werden. Die diffusen Strahlen haben in vielen Fällen eine von den erzeugenden K_2-Strahlen ganz verschiedene Farbe; bei Sauerstoff sind die K_2-Strahlen violett, die K_3-Strahlen je nach der Gasdichte gelb, grünlichgelb oder grau gefärbt; bei Wasserstoff ist K_2 bläulich, K_3 weisslich etc.

Sicherer erscheint es daher, ohne über den Charakter der diffusen Strahlen und ihr Verhältniss zu den erzeugenden Strahlen eine Hypothese einzuführen, nur allgemein zu sagen: wenn K_2-Strahlen auf eine feste Wand oder auf Gastheilchen aufprallen, so gehen von den getroffenen Theilen nach allen Richtungen im Raume neue Strahlensysteme aus. Ihre Strahlen sind an sich geradlinig, sie werden vom Magneten in derselben Weise beeinflusst wie K_2-Strahlen. Zur Abkürzung mögen die verschiedenen Gruppen von diffusen Strahlen *d*-Strahlen heissen.

Noch eine weitere Eigenschaft lässt sich an ihnen feststellen. Auf irgend eine feste Wand im Innern eines Gefässes lässt man bei starker Evacuation K_2-Strahlen fallen. In die nun von der festen Wand ausgehenden *d*-Strahlen bringt man dünne Metallblättchen, wie Hertz[1]) sie in die gewöhnlichen K_2-Strahlen gebracht hatte. Man bemerkt dann, dass anscheinend die *d*-Strahlen diese Metallblätter durchdringen können, denn hinter den Metallblättern ist die Gefässwand nicht ganz dunkel, sondern sie phosphorescirt. Würden die Strahlen aber einfach hindurchgehen, so müsste die Helligkeit der Wandung hinter dem Blättchen unabhängig sein von der Entfernung, in der es sich von der Wand befindet. Diese Helligkeit ist aber am grössten, wenn das Blatt sich ganz nahe der Wand befindet, und sie nimmt, während gleichzeitig eine immer grössere Fläche erhellt wird, ab, wenn das Blatt sich von der Wand entfernt. Ein *d*-Strahl durchsetzt also eine dünne feste Wand nicht einfach, sondern hinter der von ihm

1) Hertz, Wied. Ann. **45.** p. 28. 1892.

Digitized by Google

getroffenen Wand tritt statt des vorn aufprallenden engen Bündels wieder eine nach allen Seiten gerichtete Strahlung auf. Aber auch von der Vorderseite des Metallblattes geht beim Auftreffen des engen Bündels ein nach allen Seiten gerichtetes Strahlensystem aus, wie besondere Beobachtungen ergeben.

Man wird also zusammenfassend sagen dürfen:

Wenn ein Bündel d-Strahlen auf eine sehr dünne Wand fällt, so ruft es ein nach allen Seiten im Raum, nach vorn wie nach hinten gerichtetes Strahlensystem hervor, dessen nach hinten gerichtete Componenten die dünne Wand durchsetzen. Vorher war gefunden, dass, wenn ein Bündel K_2-Strahlen auf eine *beliebige* feste Wand fällt, es ein in allen nach vorn gekehrten Richtungen sich ausbreitendes Strahlensystem hervorruft, und Hertz[1]) hatte beobachtet, dass, wenn die Wand dünn ist, auch von der Rückseite diffuse Strahlen ausgehen.

Es scheint mir, dass aus diesen Ergebnissen unmittelbar ein erster Aufschluss über die Natur der Lenard'schen Strahlen folgt: Wenn ein Bündel K_2-Strahlen auf eine beliebig beschaffene Wand fällt, so ruft es allseitig gerichtete diffuse Strahlen hervor, die im Stande sind, in eine gewisse Tiefe der Wand einzudringen. Ist die Dicke der Wand grösser als diese Tiefe, so gelangen nur die nach *vorn* gerichteten Strahlen zur Wahrnehmung — es sind die bisher als diffus reflectirte Kathodenstrahlen bezeichneten Strahlen. Ist die Gefässwand dünner als jene Grenztiefe, so gelangen die Strahlen hindurch und breiten sich dann auch an der Aussenseite der Wand aus. Dies sind die Lenard'schen Strahlen.

Die letzteren wären nach dieser Auffassung also nichts anderes, als die länger bekannten diffus reflectirten Kathodenstrahlen, die ich schon 1881 beschrieben habe. — Durch die Zurückführung auf eine schon länger bekannte Strahlungsform wird natürlich das grosse Verdienst der Lenard'schen Arbeit, zur Ueberraschung der Physiker nachgewiesen zu haben, dass diese Strahlen auch in freier Luft sich ausbreiten können, nicht beeinträchtigt.

1) Hertz, l. c.

(Eingegangen 24. November 1898.)

Digitized by Google

5. *Methode und Instrument zur Messung sehr kleiner Inductionscoefficienten; von H. Martienssen.*

Die bekannten Methoden zur absoluten Messung der Selbstinductionscoefficienten eines Leiters nach Maxwell in der Wheatstone'schen Brücke, sowie die Abänderungen derselben nach Kohlrausch[1]), Graetz[2]), Himstedt[3]) versagen sämmtlich bei S.I.C. kleiner als 10^6 cm. Wien[4]) ist es gelungen, durch stufenweisen Vergleich mit Hülfe des optischen Telephons kleinere Inductionscoefficienten zu messen; derselbe giebt ferner in der Inductionswaage ein Mittel an, die Zeitconstanten kurzer geschlossener Leiter zu bestimmen. Seiler[5]) misst den S.I.C. durch Bestimmung der Schwingungsdauer einer Condensatorladung. Puluj[6]) schlägt zuerst vor, S.I.C. durch die Phasenverschiebung zu messen, die dieselben in einem Wechselstrom hervorbringen, doch konnte sein Apparat nur bei ziemlich grossen Phasenverschiebungen Verwendung finden und machte eine Bestimmung der Periode des Stromes nöthig. Im Folgenden möchte ich nun einen Apparat beschreiben, der noch Phasenänderungen von einer Bogensecunde anzeigt und dadurch S.I.C. jeder beliebigen Grössenordnung zu messen gestattet, ohne Bestimmung der Periode

Das Princip der Messung durch Phasenverschiebung ist kurz folgendes:

Werden zwei Zweigleitungen mit den Widerständen W_1 und W_2 und den S.I.C. L_1 und L_2 von sinusartigem Wechsel-

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **31.** p. 595. 1887.

2) L. Graetz, Wied. Ann. **50.** p. 766. 1893.

3) F. Himstedt, Wied. Ann. **54.** p. 335. 1895.

4) M. Wien, Wied. Ann. **53.** p. 928. 1894; O. Preraner, Wied. Ann. **53.** p. 772. 1894.

5) U. Seiler, Wied. Ann. **61.** p. 31. 1897.

6) J. Puluj, Sitzungsber. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Wien p. 815. 1893.

Digitized by Google

strom durchflossen, so ist die numerische Phasendifferenz φ beider gegeben durch die Gleichungen:

$$(1) \quad \varphi = \varphi_1 - \varphi_2, \quad \text{wo} \quad \operatorname{tg}\varphi_1 = \omega \frac{L_1}{W_1}, \quad \operatorname{tg}\varphi_2 = \omega \frac{L_2}{W_2}$$

und

$$\omega = \frac{2\pi}{T}$$

die Frequenz des Stromes misst.

Ist φ nur klein, so behält diese Beziehung ihre Gültigkeit auch für ganz beliebig verlaufenden Wechselstrom, wie an anderer Stelle[1]) gezeigt; ferner kann man dann setzen:

$$\operatorname{tg}\varphi = \varphi = \omega \cdot \Theta,$$

wenn mit Θ die zeitliche Phasendifferenz bezeichnet wird, und demnach

$$(2) \qquad \Theta = \frac{L_1}{W_1} - \frac{L_2}{W_2}.$$

Ist W_1 und W_2 bekannt, ebenso L_2 bekannt oder gleich Null, so lässt sich durch Messung von Θ L_1 bestimmen, nämlich:

$$(3) \qquad L_1 = \left(\Theta + \frac{L_2}{W_2}\right) W_1.$$

Ist L_2 unbekannt, so schalte man einen bifilaren Widerstand W_1' zu W_1 hinzu und erhält für L_1 und L_2 zwei Gleichungen:

$$(4) \qquad \begin{cases} \Theta = \dfrac{L_1}{W_1} - \dfrac{L_2}{W_2}, \\ \Theta = \dfrac{L_1}{W_1 + W_1'} - \dfrac{L_2}{W_2}. \end{cases}$$

Dies setzt voraus, dass der S.I.C. des Widerstandes W_1' gegen L_1 vernachlässigt werden kann.

Ist ein sehr kleiner S.I.C. L eines Drahtes mit dem Widerstand W zu messen, so bestimme man die Phasenänderung Δ, die derselbe durch Einschalten im Stromkreis 1 hervorbringt und erhält:

$$\Delta = \frac{L_1 + L}{W_1 + W} - \frac{L_1}{W_1},$$

also

$$(5) \qquad L = \Delta\{W_1 + W\} + L_1 \cdot \frac{W}{W_1}.$$

1) H. Martienssen, Inaug.-Diss., München 1897.

Digitized by Google

Hier kann Δ natürlich positiv oder negativ sein, je nachdem L/L_1 grösser oder kleiner als W/W_1 ist.

Um nun die Phasendifferenz Θ bis ca. zu 10^{-10} Sec. genau messen zu können, habe ich einen Apparat construirt, dessen Princip kurz folgendes ist:

Es sollen zunächst zwei harmonisch verlaufende Ströme angenommen werden. Wird dann die Zeit gemessen von einem Augenblicke an, in welchem der eine durch Null geht, so sind dieselben gegeben durch:

$$i_1 = J_1 \sin(\omega t + \varphi), \quad i_2 = J_2 \sin \omega t.$$

Durchläuft i_2 die primäre Wickelung eines eisenfreien Inductoriums, so erzeugt er in der secundären einen Strom:

$$(6) \qquad \begin{cases} i_3 = -\dfrac{L_{23}}{R_3\sqrt{1+\omega^2\dfrac{L_3^2}{R_3^2}}} \cdot \omega \cdot J_2 \cdot \sin(\omega t + 90^0 - \psi), \\ \text{wo} \\ \operatorname{tg}\psi = \omega \dfrac{L_3}{R_3}, \end{cases}$$

und L_{23} der gegenseitige Inductionscoefficient, R_3 der Widerstand und L_3 der S.I.C. des secundären Stromkreises ist.

Stelle ich jetzt ein Drehfeld dar, derartig, dass i_2 und i_3 in derselben Ebene einen drehbaren Metallkörper umkreisen, dagegen i_1 in der dazu senkrechten Ebene, so wird auf diesen kein Drehmoment ausgeübt werden, wenn $i_2 + i_3$ dieselbe Phase haben, wie i_1, mithin, wenn die Gleichung erfüllt ist:

$$J_2 \sin \omega t + \frac{L_{23}}{R_3 \cdot \sqrt{1+\omega^2 \frac{L_3^2}{R_3^2}}} \cdot \omega J_2 \sin(\omega t + 90^0 - \psi) = A \sin(\omega t + \varphi),$$

wo A eine Constante.

Hieraus folgt für $\omega t = -\varphi$:

$$J_2 \cdot \sin\varphi = \frac{L_{23}}{R_3\sqrt{1+\omega^2\frac{L_3^2}{R_3^2}}} \omega \cdot J_2 \cos(\varphi + \psi).$$

Setze ich hier

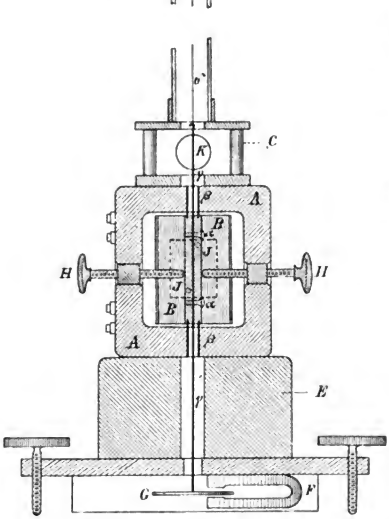
$$(7) \qquad k = \frac{1}{\sqrt{1+\omega^2\frac{L_3^2}{R_3^2}}} \cdot \frac{\cos(\varphi+\psi)}{\cos\varphi},$$

so erhalte ich

$$(8) \qquad \operatorname{tg}\varphi = k \cdot \omega \cdot \frac{L_{23}}{R_3}.$$

Digitized by Google

Der Factor k hängt ausser von φ selbst wesentlich ab von der Grösse $\omega . L_3 / R_3$ und ist bei kleinem φ und den üblichen Frequenzen stets nahezu gleich 1, also zu vernachlässigen. Bei meinem Apparat waren z. B. $L_{23} = 0{,}0020$, $L_3 = 0{,}0021$ Henry; ist $\omega = 500$, $\varphi = 1°$, so erhält man $k = 0{,}9991$, indem nach Gleichung (8) dann $R_3 = 46\ \Omega$ sein muss. Die Vernachlässigung von k würde also in diesem Fall einen Fehler von ungefähr 0,1 Proc. verursachen; bei kleinerem φ und ω wird er noch geringer. Man erhält demnach mit genügender Annäherung



$$(9)\quad \operatorname{tg}\varphi = \omega \cdot \frac{L_{23}}{R_3}$$

und für kleines φ, indem $\operatorname{tg}\varphi = \varphi = \omega\Theta$ gesetzt, wo Θ die zeitliche Phasendifferenz beider Ströme:

$$(10)\quad \Theta = \frac{L_{23}}{R_3}.$$

Wird also bei constantem G.I.C. R_3 solange verändert, bis kein Drehmoment eintritt, so dient dieser Widerstand direct als Maass für Θ.

Für Wechselströme von nicht sinusartigem Verlauf[1]) findet man, dass für kleine Phasendifferenzen dieselben Gleichungen bestehen, solange die Stromcurven symmetrisch zur 0-Axe liegen, oder nahezu in beiden Strömen gleichen Verlauf haben.

Die Ausführung des Instrumentes ist aus der Figur zu

1) H. Martienssen, Inaug.-Diss., München 1897.

Digitized by Google

erkennen. Auf dem Stativ E ist die Spule A aus Hartgummi befestigt und trägt das Spiegelgehäuse C mit Torsionsröhre und Torsionskopf D. Auf der Spule befinden sich zwei Wickelungen in genau paralleler Führung zusammen aufgewunden mit je 180 Windungen eines 0,6 mm starken Drahtes: durch die eine Wickelung wird der eine Wechselstrom geschickt, die andere durch einen Rheostaten geschlossen; beide wirken inducirend aufeinander, und ist dadurch ein eigenes Inductorium unnöthig. Der zweite Zweigstrom durchfliesst die Spule B mit gegen A senkrechter Windungsebene. Die Spule besteht aus zwei Theilen, welche nach dem Einsetzen durch kleine Hartgummischrauben α zusammengehalten werden; sie ist auf den Messingröhrchen β als Zapfen in der Spule A drehbar und kann mittels der Mikrometerschrauben H zu letzterer genau senkrecht gestellt werden. Der Drehkörper J ist ein kleiner Aluminiumcylinder, der mit der Spule B zusammen eingeführt wird. Er wird getragen von der Aluminiumstange γ, die von oben hineingesteckt den Ablesespiegel K und die kleine Scheibe G trägt; letztere bewegt sich zur Dämpfung zwischen den Polen des Stahlmagneten F.

Zur Justirung des Apparates wird zunächst durch Spule B ein Wechselstrom von ca. 1 Amp. geschickt, während die beiden Wickelungen A geöffnet bleiben. Wegen unvermeidlicher Unsymmetrie des Drehkörpers wird eine geringe Drehung eintreten; durch Verstellen am Torsionskopf wird eine Stellung von J gegen B aufgesucht, in welcher dieselbe verschwindet. Sodann muss B gegen A genau senkrecht gestellt werden. Hierzu schliesse man die Wickelung 1 der Spule A kurz. Stehen die Windungsebenen nicht senkrecht, so erweckt der Wechselstrom in B in Windung 1 einen Inductionsstrom und beide zusammen ein Drehmoment auf J. Die Einstellung kann auf diese Weise äusserst genau erfolgen. Befindet die zweite Wickelung von A sich in derselben Ebene wie die erste, so wird ein Kurzschliessen auch dieser keinen Ausschlag hervorrufen; sonst muss die Windungsebene durch Verschieben einer etwas beweglichen Windung entsprechend geändert werden.

Um absolute Messungen mit dem Apparat auszuführen, ist es nöthig, den gegenseitigen Inductionscoefficienten der beiden Wickelungen von A zu bestimmen. Im Folgenden soll

Digitized by Google

die primäre stets mit 2, die secundäre mit 3 bezeichnet werden, dagegen die der Spule B mit 1. Der S.I.C. kann mittels ballistischem Galvanometer, oder bei Wechselstrom mit zwei Dynamometern gemessen werden. Ich ermittelte ihn mit Hülfe des Instrumentes selbst durch Vergleich mit einer Normalinductionsrolle. Der S.I.C. derselben war früher durch Messung und Rechnung bestimmt zu $L = 0{,}03880 . 10^9$ cm. Einen Wechselstrom von ca. 20 Wechsel die Secunde entnahm ich einem kleinen Gleichstrommotor mit aufgesetzten Schleifringen. Der Strom wurde derartig verzweigt, dass der Stromkreis I gebildet wurde aus der Wickelung 1 des Phasenindicators, der Normalinductionsrolle und einem inductionsfreien Widerstand, der Stromkreis II dagegen aus Wickelung 2 und ebenfalls einem inductionsfreien Widerstand. Es musste dann im Rheostaten der Wickelung 3 ein Widerstand $R_3 = 14{,}27\ \Omega$ (incl. 3,05 Ω im Apparat) gezogen werden, damit das Instrument keinen Ausschlag gab. Da $W_1 = 254{,}0$, $W_2 = 125\ \Omega$ die Gesammtwiderstände der Zweige I und II waren, hat man, wenn die S.I.C. der Wickelung 1 und 2, L_1 und L_2 sind:

$$\frac{L_1 + 0{,}0388}{254} - \frac{L_2}{125} = \frac{L_{23}}{14{,}27}.$$

Sodann wurde die Normalinductionsrolle ausgeschaltet und gewählt: $W_1 = 62{,}9$, $W_2 = 78{,}4$ und erhalten $R = 6250\ \Omega$, mithin:

$$\frac{L_1}{62{,}9} - \frac{L_2}{78{,}4} = \frac{L_{23}}{6250},$$

endlich bei einer dritten Messung $W_1 = 39{,}93$, $W_2 = 78{,}4$, $R = 128{,}2$, also:

$$\frac{L_1}{39{,}93} - \frac{L_2}{78{,}3} = \frac{L_{23}}{128{,}2}.$$

Aus diesen drei Gleichungen erhält man die Constanten des Apparates

$$L_{23} = 0{,}002037,\quad L_1 = 0{,}001703,\quad L_2 = 0{,}002095 \text{ Henry}.$$

Hierbei ist zu beachten, dass L_1 und L_2 die geringen S.I.C. der bifilaren Widerstände und der Zuleitungen mit enthalten, und dadurch nur auf ca. 0,5 Proc. genau sein können.

Die Richtigkeit der erhaltenen Constanten, sowie der Messmethode wurde geprüft durch Bestimmung des S.I.C. einer anderen Normalinductionsspule, während der Strom,

Digitized by Google

wie bei den späteren Messungen, einem kleinen Gleichstrom-Wechselstrom-Umformer entnommen wurde, der ca. 200 Wechsel pro Secunde bei 50 Volt Spannung lieferte. Es wurde gewählt $W_1 = 2123\ \Omega$, $W_2 = 214{,}8\ \Omega$ und erhalten $R = 58{,}20\ \Omega$, mithin für den S. I. C. L_N der Normalrolle die Gleichung:

$$\frac{L_N + 0{,}00170}{2123} - \frac{0{,}00210}{214{,}8} = \frac{0{,}002037}{58{,}2}$$

und daraus

$$L_N = 0{,}09330 \,.\, 10^9 \text{ cm}.$$

Früher war derselbe bestimmt zu $L_N = 0{,}09340 \,.\, 10^9$ cm; die Abweichung beträgt demnach nur 1 pro mille.

Als Beispiel der Messung einer sehr kleinen Selbstinduction bestimmte ich den S.I.C. eines Kreisringes eines 2,0 mm starken Kupferdrahtes. Derselbe wurde auf einem vorgezeichneten Kreise vom Durchmesser $2r = 63{,}5$ cm auf einem Zeichenbrett befestigt und die 4 cm langen, bifilar geführten Enden an zwei Messingklötze geführt, die mittels Stöpsel kurzgeschlossen werden konnten. Aus der Formel von Blathy[1]):

$$L = 4\,\pi\,r \left\{ 0{,}5794 + \log \text{nat} \frac{2\,r}{d} - \frac{d}{r} \right\},$$

wo d die Dicke des Drahtes, erhält man unter Voraussetzung eines geschlossenen Kreises

$$L = 2526 \text{ cm}.$$

Durch die Zuführungen wird der Werth ca. 20 cm grösser sein. Zur Messung wurden die zunächst kurz geschlossenen Klötze in den Stromkreis II gelegt, ausserdem 76,5 Ω Widerstand (Gesammtwiderstand); im Stromkreis I befanden sich 59,3 Ω. Die bifilaren Widerstände lagen in Petroleum, um Erwärmung und dadurch Veränderung zu verhindern. Zwischen beiden Zweigen betrug die Phasendifferenz

$$\Theta = 0{,}002\,307 \,.\, \frac{1}{7220} \text{ Sec.};$$

nach Ziehen des Stöpsels und dadurch bewirkter Einschaltung des Kreisringes, erhielt ich

$$\Theta' = 0{,}002037 \,.\, \frac{1}{8060} \text{ Sec.},$$

1) **Blathy**, Elektrotechn. Zeitschr. **11.** p. 311. 1890.

Digitized by Google

mithin die Abnahme

$$\Delta = 29{,}39 \cdot 10^{-9} \text{ Sec.}$$

und demnach aus der Formel (5):

$$L = \Delta \{ W_2 + W \} + L_2 \frac{W}{W_2},$$

wo $W = 0{,}0113\ \Omega$ der Widerstand des Kreisdrahtes

$$L = 2248 + 309 = 2557 \text{ cm.}$$

Bei einer zweiten Messung war

$$W_2 = 54{,}3\ \Omega, \quad \Theta = L_{23} \cdot \frac{1}{5550}, \quad \Theta' = L_{23} \cdot \frac{1}{6210} \text{ Sec.}$$

und daraus

$$L = 2554 \text{ cm.}$$

Die Abweichung vom berechneten Werthe ist demnach nur 1,5 Proc., oder bei Berücksichtigung der Zuleitungen 0,5 Proc.

Ebenso bestimmte ich den S.I.C. zweier parallel geführter Drähte; ist l die Länge jedes einzelnen, b ihr Abstand und $2a$ die Drahtdicke, so ist nach Maxwell:

$$L = 2l \left\{ \log \text{nat} \frac{b^2}{a^2} + \frac{1}{2} \right\}.$$

Es betrug:

$$l = 505 \text{ cm}, \quad b = 7{,}33 \text{ cm}, \quad 2a = 0{,}12 \text{ cm}$$

und daraus berechnet

$$L = 10\,170 \text{ cm.}$$

Hierbei sind die Querstücke an den Enden nicht berücksichtigt.

Bei der Messung verfuhr ich genau wie oben; die Enden der beiden Drähte waren an dieselben Messingklötze geführt. Es betrug:

$$W_2 = 102{,}5\ \Omega, \quad \Theta = L_{12} \cdot \frac{1}{1086}, \quad \Theta' = L_{23} \cdot \frac{1}{1130},$$

der Widerstand beider Drähte $W = 0{,}1510\ \Omega$, und daraus:

$$L = 7500 + 3079 = 10580 \text{ cm.}$$

Die Abweichung von 4 Proc. erklärt sich einmal aus der Vernachlässigung der Querstücke an den Enden der Drähte, sodann aus dem Umstande, dass ein eiserner Ofen in geringer Entfernung von denselben stand.

Bei diesen Versuchen betrug die Stromstärke im Maximum 0,5 Amp. Durch Steigerung derselben und der Frequenz des Stromes wird Methode und Instrument noch empfindlicher.

Digitized by Google

Da nämlich das von zwei Wechselströmen J_1 und J_2 ausgeübte Drehfeld D

$$D = K \,.\, n \,.\, J_1 \,.\, J_2 \sin \varphi$$

gesetzt werden kann, wo K eine Constante, n die Tourenzahl, φ die numerische Phasendifferenz, so folgt für kleines $\varphi = n\,\Theta$:

$$D = K \,.\, n^2 \,.\, J_1 \,.\, J_2 \,.\, \Theta \,.$$

Das Drehmoment und dadurch die Empfindlichkeit des Apparates nimmt demnach mit dem Quadrate der Stromstärke und der Tourenzahl zu.

Bestimmt man die Abnahme der Selbstinduction einer Spule, wenn in dieselbe ein Stück Metall von einfacher Form gebracht, so lässt sich das Instrument ebenso wie die Inductionswaage von Wien[1]) zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit des Metalles verwenden. Die Abnahme ist sehr bedeutend; so betrug z. B. der S.I.C. einer kleinen Spule 0,00477 Henry; durch Umhüllen in Messing nahm er ab um 0,00222 Henry, also ca. 47 Proc.

Die magnetische Permeabilität ferromagnetischer Substanzen liesse sich bestimmen durch Vergleich von gemessenen und berechneten S.I.C. ausgespannter Drähte.

Anhang.

Mit Hülfe des „Phasenindicators" lassen sich, ebenso wie S.I.C., Capacitäten bestimmen. Wird nämlich an den Enden eines inductionsfreien Widerstandes W ein Condensator mit der Capacität C gelegt, so ist der Strom i, der in W fliesst, gegeben durch:

$$i = \frac{V}{W} \sin \omega t,$$

wenn $V \,.\, \sin \omega t$ die Potentialdifferenz an den Enden desselben ist. Der Strom i', der zum Condensatar fliesst, ist gegeben durch:

$$i' = C \,.\, V \,.\, \omega \,.\, \cos \omega t,$$

unter der Annahme, dass die Zuleitungen zum Condensator widerstandslos sind.

---

1) M. Wien, Wied. Ann. 49. p. 306. 1893.

Digitized by Google

Beide zusammen werden also einen Strom geben, für den gilt:

$$C \cdot V \cdot \omega \cdot \cos \omega t + \frac{1}{W} \cdot V \cdot \sin \omega t = A \sin \omega (t + \Delta)$$

und daraus folgt:

$$\operatorname{tg} \omega \cdot \Delta = \omega \cdot C \cdot W,$$

oder, da $\omega \cdot \Delta$ bei den üblichen Condensatoren nur sehr klein,

$$\Delta = C \cdot W,$$

mithin

$$C = \frac{1}{W} \cdot \Delta.$$

Wird also die Phasenveränderung Δ gemessen, die das Anlegen des Condensators an W in dem einen Stromzweige hervorbringt, so ist dadurch C bestimmt.

Auf diese Weise erhielt ich für die Capacität zweier grosser Leydener Flaschen, die an den Widerstand $W = 223{,}6\ \Omega$ angelegt wurden, bei einem Wechselstrom von 20 Wechseln die Secunde:

$$\Delta = 3{,}354 \cdot 10^{-6}\ \text{Sec.}$$

und daraus

$$C = 0{,}01500\ \text{Mikrofarad};$$

bei 200 Wechseln in der Secunde:

$$\Delta = 3{,}297 \cdot 10^{-6}\ \text{Sec.},$$

demnach

$$C = 0{,}01475\ \text{Mikrofarad}.$$

Die Differenz beider Werthe erklärt sich aus der Rückstandsbildung am Glase.

München, Physikal. Institut, 1898.

(Eingegangen 21. October 1898.)

Digitized by Google

6. *Luftwiderstandsmessungen mit einem neuen Rotationsapparat; von O. Mannesmann.*

(Inaugural-Dissertation mit Kürzungen, Tübingen 1897.)

Einleitung.

Die ersten genauen Versuche über den Widerstand, den feste Körper erfahren, wenn sie im gaserfüllten Raum einer Bewegung unterworfen werden, sind erst vor etwa 30 Jahren von Schellbach angestellt worden.[1]) Doch in dem Maasse, wie in den letzten Jahrzehnten das Problem des mechanischen Fluges mit in den Vordergrund des öffentlichen Interesses getreten ist, haben sich auch andere Physiker der Gegenwart, wie S. P. Langley, Lord Rayleigh, G. Wellner u. a. mit Experimenten über Luftwiderstände befasst. Trotzdem ist auch heute noch das ganze Gebiet der Aeromechanik in geheimnissvolles Dunkel gehüllt. Weichen doch die von den verschiedenen Forschern gemachten Beobachtungen so erheblich voneinander ab, dass man kein Resultat als vollständig fehlerfrei ansehen kann. Der Grund hierfür ist in der Unvollkommenheit der Vorrichtungen zu suchen, mit denen die Versuche angestellt wurden.

Die zunächst in Betracht kommende Vorrichtung, die dem Körper, dessen Luftwiderstand man messen will, eine geradlinig gleichförmige Bewegung ertheilt, erfordert sehr complicirte Mechanismen, und die umgekehrte Methode, einen constanten Luftstrom gegen den ruhenden Körper zu schicken, ist auch unzweckmässig, da bei künstlich erzeugten Luftströmen infolge der Reibung der Luft an den Wänden des Ausflussrohres und infolge ihrer Reibung mit benachbarten ruhenden Luftschichten die einzelnen Punkte des Querschnittes verschiedene Geschwindigkeiten haben.

Diese Schwierigkeiten glaubte man zu umgehen, indem man den Wind zu Hülfe nahm. Man setzte den auf seinen Luftwiderstand zu untersuchenden Körper einem natürlichen

1) K. H. Schellbach, Pogg. Ann. **143.** p. 1. 1871.

Digitized by Google

Luftstrom aus, ermittelte mit einem Anemometer die Geschwindigkeit desselben und bestimmte dann durch eine in geeigneter Weise angebrachte Messvorrichtung die Kraft, mit der der Körper sich in Richtung des Windes fortzubewegen strebte.[1])

Aber alle auf diesem Princip beruhenden Versuche sind werthlos geworden, nachdem S. P. Langley[2]) nachgewiesen hat, dass der Wind niemals die gleiche Geschwindigkeit auch nur eine Secunde lang beibehält, sich vielmehr aus rasch aufeinander folgenden Stössen zusammensetzt.

Langley machte die Versuche mit einem sehr empfindlichen Robinson'schen Anemometer mit Papierschalen, die bei jeder halben Umdrehung auf einen Chronographen eine Marke aufzeichneten. Die Windgeschwindigkeit schwankte oft mehrere Male in einer Secunde zwischen 0 und 25 m.

Wir haben es daher hier mit sogenannten Schlagbewegungen zu thun, bei welchen, wie O. Lilienthal gezeigt hat, unter Umständen der Luftwiderstand das 25fache des Werthes annehmen kann, der ihm bei gleichförmiger Bewegung zukommt.

Schellbach war der erste, der zur Untersuchung des Luftwiderstandes einen Rotationsapparat angewendet hat, und gebührt ihm ferner das grosse Verdienst, denselben gleich auf eine grosse Höhe der Vervollkommnung gebracht zu haben.

Heute werden, abgesehen von den Versuchen mit Fallschirmen, zur Untersuchung der Luftwiderstandsgesetze ausschliesslich Rotationsapparate verwendet.

I. Theil.

Bestimmung des Luftwiderstandes ebener und gewölbter Flächen, die einer zur Fläche senkrechten Bewegung unterworfen werden.

Indem ich für eine Besprechung der bisher benutzten Rotationsapparate auf meine Dissertation p. 9 bis 12 verweise, gehe ich zur Beschreibung des von mir construirten Apparates (vgl. Fig. 1) über.

1) W. H. Dines, Proc. Roy. Soc. **48**. p. 233. 1890; O. Lilienthal, Der Vogelflug als Grundlage der Luftschifffahrt. Gärtner's Verlag, Berlin 1889.

2) S. P. Langley, Phil. Mag. **37**. p. 425. 1894.

Digitized by Google

Die zu untersuchende Fläche F wird an einem in horizontaler Ebene rotirenden Messingarm A von 0,485 m Länge so befestigt, dass sie sich nur in Richtung der Bewegung des Armes in einer Führung f verschieben kann. Die Verschie-

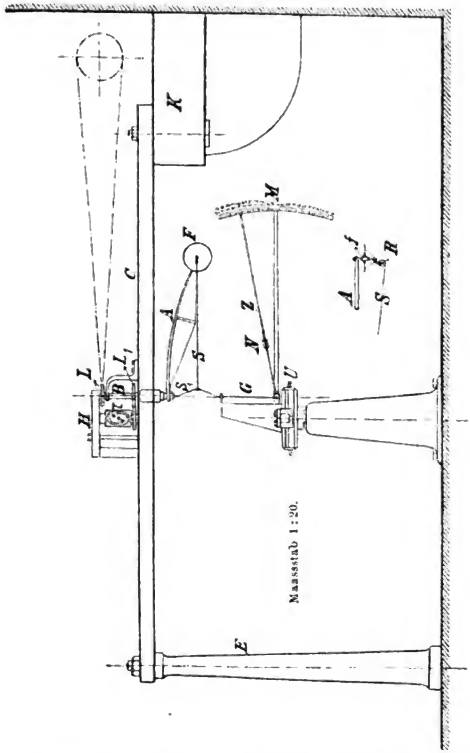


Fig. 1.

bung der Fläche in der der Bewegung entgegengesetzten Richtung wird gehemmt durch einen straff angezogenen Seidenfaden S, der, von der Fläche ausgehend, über eine in der Verlängerung der Führung liegende Rolle R läuft und in der

Digitized by Google

verticalen Axe des Apparates mit einem durch ein Gewicht G angespannten verticalen Faden S_1 so befestigt ist, dass er um denselben möglichst reibungslos rotiren kann. Wenn man die Fläche in der Führung nach rückwärts verschiebt, so erfährt der verticale Faden eine seitliche Ausbiegung, wobei das ihn belastende Gewicht gehoben wird, und zwar um so mehr, je weiter die Rückwärtsbewegung der Fläche in der Führung fortschreitet. Wird der Apparat in Rotation versetzt, so bewirkt der Luftwiderstand der Fläche ihre Rückwärtsverschiebung in der Führung und somit ein Heben des Gewichtes G.

Die Verschiebung der Fläche hört erst auf, wenn der Zug in dem Seidenfaden dem Luftwiderstand das Gleichgewicht hält.

Infolge dessen entspricht jedem Luftwiderstand eine ganz bestimmte Hebung des Gewichtes. Das Gewicht ist mit einem Aluminiumzeiger Z von 65 cm Länge im Abstand von 0,65 cm von der Drehaxe fest verbunden, sodass seine verticalen Verschiebungen auf einer Messingscala M, an welcher der Zeiger entlang geht, in 100facher Vergrösserung sichtbar gemacht werden.

Der bei der Construction des Apparates leitende Gesichtspunkt war, die rotirenden Massen klein zu halten und denselben eine solche Gestalt zu geben, dass sie möglichst geringe Luftbewegungen hervorrufen. Meine Vorrichtung besitzt deshalb im Gegensatz zu allen bisherigen Apparaten nur *einen* rotirenden Arm. Derselbe wurde als einfacher Brückenträger ausgebildet, dessen obere „Gurtung" ein zur Axe hin sich verdickender Messingarm ist, dessen untere „Gurtung" aus gehärtetem Kupferdraht von 1,2 mm Dicke besteht und bei dem ein 1,2 mm dicker, 1,5 mm breiter und 70 mm langer Messingstab als Diagonalverband dient. Der Querschnitt der oberen Gurtung ist ein Rhombus, dessen grössere Diagonale 10—20 mm lang ist, während die kleinere nach der Axe hin allmählich von 3 auf 7 mm steigt. Dieser Brückenträger durchschneidet fast ohne Widerstand die Luft, und selbst bei 500 Umdrehungen pro Minute verursacht er nur unbedeutende Luftströmungen.

Die rotirende Messingaxe B von 15 mm Durchmesser und 200 mm Länge trägt am oberen Ende eine Riemscheibe L von

Digitized by Google

60 mm Durchmesser, die durch einen Lederriemen mit der Kraftmaschine verbunden ist, und ferner eine mit einem Gummirand armirte Scheibe L_1 von demselben Durchmesser, die auf dem Rade eines Tourenzählers T rollt. Der Apparat wird getragen von einer 2 m langen, massiven quadratischen Stange C aus Schmiedeeisen, die bei einer Dicke von 60 mm keine Vibrationen zulässt und die einerseits mit einer in die Zimmerwand eingemauerten Steinconsole K fest verbunden ist, während das andere Ende auf einem gusseisernen Gestell E ruht. Der zum Aluminiumzeiger Z führende verticale Faden geht durch das 2 mm weite Loch der rotirenden Axe B von einem mit dem schmiedeeisernen Träger fest verbundenen Holzstab H aus, der zugleich zur Befestigung des Tourenzählers dient. Die verticale Einstellung des Fadens wird durch einen „Support" U ermöglicht, der den Aluminiumzeiger trägt. Der Zeiger ist durch ein Gegengewicht theilweise ausbalancirt, während ein verschiebbares Gewicht N von 28 g verschiedene Fadenspannungen hervorrufen kann. Die mit 200 Theilstrichen versehene Messingscala M ist ein 40 cm langer und 2 cm breiter Kreisbogen.

Als Kraftquelle diente für kleine Rotationsgeschwindigkeiten eine Turbine von $^1/_{20}$ P.S., die durch Wasserleitungswasser, das unter einem Druck von 6 Atmosphären steht, getrieben wird. Mittlere Rotationsgeschwindigkeiten wurden durch einen Siemenselektromotor von max. $^1/_4$ P.S. erzeugt, und für Geschwindigkeiten von 15—25 m pro Secunde wurde ein grösserer Siemenselektromotor von max. $^1/_2$ P.S. verwendet. Der elektrische Strom für die Motoren wurde von einer aus 36 Elementen bestehenden Accumulatorenbatterie von 72 Volt Spannung geliefert.

Für die beabsichtigten Versuche war es erforderlich, die Tourenzahl des Elektromotors in weiten Grenzen variiren zu können. Es musste daher das Augenmerk auf die in den Stromkreis einzuschaltenden Widerstände gerichtet werden.

Um die Beobachtungsfehler zu verkleinern, wurde der einzelne Versuch auf mindestens 500 Umdrehungen ausgedehnt. Hierbei machte es sich störend bemerkbar, dass infolge der starken Erwärmung der eingeschalteten Drahtwiderstände der Motor am Ende des Versuches eine geringere Geschwindigkeit

Digitized by Google

besass wie am Anfang. Eine genaue Beobachtung war dadurch ausgeschlossen, indem während des Versuches der Aluminiumzeiger langsam sank. Dieser Uebelstand wurde dadurch fast vollständig beseitigt, dass eine Combination von Draht- und Flüssigkeitswiderständen eingeschaltet wurde. Da bei Flüssigkeiten im Gegensatz zu den metallischen Leitern die Leitungsfähigkeit mit wachsender Temperatur zunimmt, so kann man, nachdem man durch Versuche das richtige Verhältniss zwischen Draht und Flüssigkeit ermittelt hat, einen für alle Temperaturen fast constanten Gesammtwiderstand herstellen.

Der übrigbleibende Rest der Unregelmässigkeit der Bewegung wurde durch die am Elektromotor befindliche, mit der Hand zu regulirende Bandbremse so weit beseitigt, dass z. B. für 1000 Umdrehungen die Zeitunterschiede bei 10 Beobachtungen $^2/_{10}$ Sec. nicht überstiegen, was einem möglichen Fehler von 1,5 pro mille entspricht. Der Flüssigkeitswiderstand konnte durch Verschieben der Elektroden in seiner Breite und Länge geändert werden. Der grösste angewandte Widerstand hatte eine Länge von 20 cm und einen Querschnitt von 5,20 qcm; der kleinste aber eine Länge von 5 cm und einen Querschnitt von 5,2 qcm. In dem letzten Widerstand stieg zuweilen die Temperatur während des Versuches auf 40° C., ohne dadurch den gleichmässigen Gang des Elektromotors zu beeinträchtigen. Bei den ersten Versuchen wurde eine 25 proc. Salmiaklösung (Leitungsvermögen bei 18° C. 0,0000048) zwischen Platinelektroden eingeschaltet, wegen des auftretenden Polarisationsstromes aber bald durch einen Widerstand aus 15 proc. Kupfersulfatlösung (Leitungsvermögen bei 18° C. 0,0000039) zwischen Kupferelektroden ersetzt.

Dieser letztere Widerstand hat sich sehr gut bewährt, nur mussten die Kupferelektroden häufig ersetzt werden. Die Metallwiderstände wurden von drei Widerstandskästen geliefert. Der erste Kasten gestattete acht, der zweite neun und der dritte elf Variationen, sodass man durch richtiges Hintereinanderschalten jeden gewünschten Gesammtwiderstand erhalten konnte.

Digitized by Google

Beseitigung etwaiger Bedenken gegen den Rotationsapparat.

Bei der Bewegung eines Körpers wird die ihn umgebende Luft in Bewegung gesetzt, die hauptsächlich darin besteht, dass die Luft vor dem Körper auseinander und hinter ihm wieder zusammengeht und dass gleichzeitig Luftwirbel entstehen. Der Luftwiderstand kommt aber nur dann rein zur Geltung, wenn für die abfliessenden Lufttheilchen keine Richtung bevorzugt ist. Jeder Rotationsapparat hat aber den Nachtheil, dass, infolge der ungleichen Geschwindigkeit der einzelnen Theile der Scheibe, ein von dem inneren nach dem äusseren Rande hinfliessender Luftstrom entsteht.

Der Luftstrom wird bekanntlich dahin gelenkt, wo die stärkste Luftverdünnung eingetreten ist. Dieses ist aber hinter dem äusseren Rande der rotirenden Fläche geschehen, da derselbe die grösste Geschwindigkeit besitzt. Diese Fehlerquelle wurde dadurch möglichst verkleinert, dass man meistens nur kleine Flächen bis zu 10 cm Durchmesser untersuchte, was bei der grossen Empfindlichkeit des Apparates keinen Nachtheil hatte. Bei grösseren Flächen wurde die Geschwindigkeit so klein gewählt, dass die Luftströmungen überhaupt keine Rolle mehr spielen konnten.

Auch der Umstand, dass die Flächen in ihren Mittelpunkt geführt werden, schliesst eine kleine Gefahr in sich. Theilt man nämlich ein Quadrat in viele gleiche verticale Streifen und trägt die diesen Streifen entsprechenden Luftwiderstände als Ordinaten auf, so schliesst die durch die Endpunkte derselben gelegte Curve mit den Coordinatenaxen eine Fläche F ein, deren Schwerlinie S das Centrum C des auf das Quadrat wirkenden Luftwiderstandes liefert. Dasselbe fällt, wie aus der Fig. 2 ersichtlich ist, nicht mit dem geometrischen Mittelpunkt M der Fläche zusammen; infolge dessen tritt eine Klemmung in der Führung ein, wodurch die Verschiebbarkeit erschwert wird. Betrachtet man statt des Quadrates eine kreisrunde Scheibe, so erhält man eine complicirtere

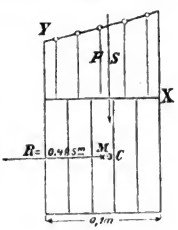


Fig. 2.

Digitized by Google

Widerstandsfläche, doch weicht auch in diesem Falle das Centrum des Widerstandes vom Mittelpunkte des Kreises ab. Eine Klemmung kann nur eintreten, wenn Körper aneinander gleiten, nicht aber, wenn man es nur mit rollender Reibung zu thun hat. Es wurde deshalb eine Führung verwendet, bei der zwischen dem beweglichen Mantel und dem festen Kern 2,2 mm dicke gehärtete Stahlkugeln eingelegt waren.

Da die Stahlkugeln aber das Gewicht wesentlich erhöhen, wurden bei den späteren Versuchen die Kugeln weggelassen und die Klemmung dadurch vermieden, dass man den von der verticalen Axe des Apparates kommenden Seidenfaden nicht an der Führung befestigte, sondern ihn kurz vor seinem Ende verzweigte und an drei nahe der Peripherie liegenden Punkten der Fläche angreifen liess. Die Führung hat jetzt nur noch den Zweck, eine seitliche Verschiebung der Fläche zu verhindern.

Grosse Schwierigkeiten verursachte anfänglich die auftretende Centrifugalkraft, die, wie an einem Beispiel erläutert werden soll, unter Umständen eine ganz bedeutende Rolle spielen kann. Die zu den ersten Versuchen verwendete Führung aus Kupfer wog mit der auf ihr befestigten runden Scheibe aus Zinkblech, von 10 cm Durchmesser und $^3/_{10}$ mm Dicke, 35 g. Die Umfangsgeschwindigkeit betrug 20 m; der Rotationsarm hatte eine Länge von 0,485 m.

Die Centrifugalkraft, nach der Formel $F = (m\,v^2/R)$ berechnet, war also in diesem Falle nicht weniger wie 2,8 kg, während der Luftwiderstand des Zinkbleches nur etwa 0,27 kg betrug. In obiger Formel ist die Masse m in Kilogramm, der Krümmungsradius R und die Geschwindigkeit v in Meter einzusetzen. Wenn nun auch in der Führung der Reibungscoefficient sehr klein ist ($\mu = 0{,}03$), so war doch zur Verschiebung eine Kraft von 84 g erforderlich, das sind 31 Proc. des gesammten Luftwiderstandes, und folglich war es unwahrscheinlich, dass die Führung sich genau auf den dem Widerstand der Fläche entsprechenden Punkt einstellte.

Es war nothwendig, das Gewicht der rotirenden Masse bedeutend zu verkleinern und wurden deshalb sowohl die Führung als auch die Flächen aus Aluminium verfertigt.

Digitized by Google

Es gelang auf diese Weise, das Gewicht der Führung mit der auf ihr befestigten Scheibe in den Grenzen von 3,5 bis 5,5 g zu halten. Die Aluminiumscheiben hatten eine Dicke von 0,2 mm und waren gegen Verbiegung durch einen Rand von doppelter Dicke verstärkt. Die grösseren Flächen von 12—20 cm Durchmesser wurden aus einem mit Pergamentpapier beklebten Ring aus Aluminiumdraht von 2 mm Dicke hergestellt, nachdem Versuche mit Aluminium- und Papierscheiben von gleicher Grösse gleiche Resultate und damit den Beweis geliefert hatten, dass durch das Pergamentpapier keine Luft durchdringen konnte.

Bei diesen leichten Flächen spielt die Centrifugalkraft keine grosse Rolle mehr. Die zur Verschiebung der Führung nöthige Kraft beträgt, wie Versuche ergeben haben, im ungünstigsten Falle etwa 4 Proc., meistens aber nur 2 Proc. des gesammten Luftwiderstandes. Den nur schwer zu ermittelnden Werth dieser Reibung kann man dadurch eliminiren, dass man beim ersten Versuch von geringerer Geschwindigkeit, beim zweiten Versuch dagegen von höherer Geschwindigkeit aus auf die gewünschte Geschwindigkeit übergeht und den Mittelwerth der beiden Beobachtungen nimmt. Die erste Beobachtung giebt dann den Luftwiderstand vermindert um die Führungsreibung an, während beim zweiten Versuch der Werth der Reibung sich zum Luftwiderstand addirt, da jetzt die Fläche sich mit dem Führungsmantel nach vorn bewegt.

Noch einfacher ist es, wenn man während des einzelnen Versuches die Geschwindigkeit häufig um den Mittelwerth herum kleinen Schwankungen unterwirft. Steigt die Geschwindigkeit über den Mittelwerth, so verschiebt sich die Fläche nach rückwärts. Im nächsten Augenblick, entsprechend der Verlangsamung der Bewegung, rückt sie wieder vor und stellt sich allmählich auf den Punkt, der ihrem thatsächlichen Widerstande entspricht. Diese kleinen Geschwindigkeitsänderungen werden durch mehr oder weniger starkes Anziehen einer Bandbremse auf einfache Weise hervorgebracht.

1. Ebene Vollflächen.

Zunächst muss die Scala, an welcher der Aluminiumzeiger entlang geht, geaicht werden. Dies geschieht, indem man,

Digitized by Google

während der Apparat in Ruhe ist, den von der Mitte aus zur Führung gehenden Seidenfaden über eine Rolle leitet und dann mit Gewichten belastet. Jedem Fadenzug entspricht eine ganz bestimmte Stellung des Zeigers.

Aus der graphischen Darstellung der zwischen Zeigerstellung und Fadenzug bestehenden Beziehungen ist ersichtlich, dass in den meisten Stellungen dem Steigen des Zeigers um einen Theilstrich eine Vermehrung des Fadenzuges um 1 g entspricht.

Die Empfindlichkeit der Methode hängt davon ab, mit welcher Genauigkeit man die Zeigerstellung ablesen kann und ob es überhaupt möglich ist, eine genügende Ruhe des Zeigers zu erzielen. Die letztere Bedingung verursachte nicht unerhebliche Schwierigkeiten, die erst vollständig gehoben wurden, nachdem der in der verticalen Axe des Apparates befindliche belastete Faden durch dünne Kupferdrähte ersetzt wurde, die durch Gelenke die gewünschte seitliche Ausbiegung ermöglichten, die aber nicht wie die vorher angewandten Seiden- oder Zwirnfäden sich tordirten.

Zur Illustrirung der Beobachtungsmethode soll zunächst der Verlauf der Versuche beschrieben werden.

Die Anordnung ist so gewählt, dass der Beobachter von seiner Stellung vor der Scala aus die in Betracht kommenden Erscheinungen bequem übersehen kann. Nachdem der Apparat in Bewegung gesetzt worden ist, muss zunächst mit Hülfe der Bandbremse, die während des ganzen Versuches mit der rechten Hand regulirt wird, die erforderliche Ruhe des Zeigers hergestellt werden. Sodann wird in dem Augenblick, wo der Zeiger des Tourenzählers auf Null steht, mit der linken Hand ein Chronoskop in Bewegung gesetzt. Nach weiteren 500 Umdrehungen wird das Chronoskop arretirt, der Stand des Aluminiumzeigers abgelesen und durch den Unterbrecher der electrische Strom geöffnet.

Während des Versuches müssen Fenster und Thüren geschlossen sein und jede hastige Bewegung des Körpers vermieden werden, da der geringste Luftzug sich durch Schwanken des Zeigers störend bemerkbar macht. Die Versuche können ferner nur bei Tages- oder elektrischem Licht gemacht werden,

Digitized by Google

da Gas- und Kerzenflammen nicht unerhebliche Luftbewegungen hervorrufen und ferner die bei der Verbrennung sich bildende Kohlensäure den Widerstand der Flächen ändert.

Zur Vermeidung der Parallaxe muss beim Ablesen der Zeigerstellung bei allen Versuchen sich das Auge auf derselben Stelle befinden, die als ideeller Schnittpunkt zweier in der Wand des Zimmers befestigter dünner Metallstäbe von je 1 m Länge genau fixirt ist. Es muss endlich noch erwähnt werden, dass die Versuche in einem gegen directes Sonnenlicht geschützten Kellerraum des hiesigen physikalischen Instituts gemacht wurden, der wegen seiner constanten Temperatur ermöglicht, die Versuche verschiedener Tage direct miteinander zu vergleichen.

Meine ersten Experimente galten der Frage, in welcher Beziehung die Geschwindigkeit der bewegten Fläche zu ihrem Luftwiderstand steht. Newton hat bekanntlich angenommen, dass der Luftwiderstand dem Quadrat der Geschwindigkeit des Körpers proportional sei[1]), und Schellbach hat in seiner bereits erwähnten Arbeit die experimentelle Bestätigung des Newton'schen Gesetzes für Geschwindigkeiten von 17 cm bis zu 6 m gebracht.

Die heute ziemlich allgemein herrschende Ansicht geht dahin, dass, während bei Geschwindigkeiten bis zu einigen Centimetern pro Secunde der Luftwiderstand mit der ersten Potenz der Geschwindigkeit zunimmt, man allmählich zur zweiten, dann zur dritten und bei 500 m sogar zur vierten Potenz übergehen muss.

Es lag daher die Vermuthung nahe, dass ich mit meinem Apparate, mit dem ich die Luftwiderstände noch genau messen kann, wenn die Geschwindigkeit der Fläche 25 m beträgt, eine wenn auch unbedeutende Abweichung von dem Newton'schen Gesetze wahrnehmen würde. Die Tabellen Ia und Ib geben zwei beliebig herausgegriffene Versuchsreihen über die Luftwiderstände ebener Scheiben bei verschiedenen Geschwindigkeiten wieder.

1) A. Wüllner, Experimentalphysik 5. Aufl. 1. p. 668.

Digitized by Google

Tabelle Ia.

Versuche vom 20. Juni 1897 mit einer Papierscheibe von 14,5 cm Durchmesser. Temperatur 17,5° C. Barometerstand 748 mm.

Geschwindigkeit in m pro Secunde	Specifischer Widerstand	Abweichung vom Mittelwerth	Geschwindigkeit in m pro Secunde	Specifischer Widerstand	Abweichung vom Mittelwerth
2,45	0,01176	0,00004	7,84	0,01161	0,00019
3,84	0,01193	0,00013	9,80	0,01169	0,00011
4,75	0,01178	0,00002	11,32	0,01197	0,00019
5,14	0,01175	0,00005	13,40	0,01191	0,00011
5,62	0,01194	0,00014	16,18	0,01177	0,00017
6,24	0,01188	0,00008	21,10	0,01177	0,00003
7,26	0,01181	0,00001	23,96	0,01198	0,00018
7,31	0,01185	0,00005			

Tabelle Ib.

Versuche vom 27. Juni 1897 mit einer Aluminiumscheibe von 10 cm Durchmesser. Temperatur 19° C. Barometer 742 mm.

Geschwindigkeit in m pro Secunde	Specifischer Luftwiderstand	Abweichung vom Mittelwerth	Geschwindigkeit in m pro Secunde	Specifischer Luftwiderstand	Abweichung vom Mittelwerth
4,79	0,00937	0,00015	11,42	0,00933	0,00011
6,14	0,00932	0,00010	13,59	0,00897	0,00025
7,26	0,00924	0,00002	16,41	0,00910	0,00012
7,84	0,00906	0,00016	17,30	0,00909	0,00013
8,60	0,00909	0,00013	21,22	0,00924	0,00002
9,27	0,00930	0,00008	25,18	0,00936	0,00014
10,38	0,00926	0,00004			

Die in der zweiten Verticalreihe stehenden Zahlen wurden durch Division des Inhaltes der Fläche und des Quadrates der Geschwindigkeit in den gemessenen Widerstand erhalten. Die Tabellen zeigen, dass dieser Quotient bei 25 m Geschwindigkeit nicht von demjenigen bei 2,4 m abweicht und ist somit das Newton'sche Gesetz bis zu max. 25 m Geschwindigkeit experimentell bestätigt.

Welche Gesetze bei noch höheren Geschwindigkeiten gelten, ob der Luftwiderstand allmählich den ihm nach dem

Digitized by Google

Newton'schen Gesetze zukommenden Werth überschreitet oder ob infolge einer plötzlichen Verdichtung der vor dem Körper hergetriebenen Luftmasse der Luftwiderstand sich sprungweise ändert, ist noch nicht entschieden. Die letztere Annahme gewinnt aber an Wahrscheinlichkeit durch die Untersuchungen von E. Valler[1]), der an Geschossen nachgewiesen hat, dass, wenn die Geschwindigkeit des Körpers der Schallgeschwindigkeit gleichkommt, ganz unerwartete Erscheinungen auftreten, und der Luftwiderstand sehr verschieden ist von dem Mittelwerth des Widerstandes bei etwas geringerer und etwas höherer Geschwindigkeit.

Um die Uebersicht über die Versuche zu erleichtern, ist in den folgenden Tabellen der „specifische", d. h. der auf die

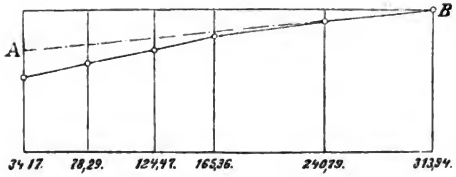


Fig. 3.

Einheit der Fläche und Geschwindigkeit reducirte Luftwiderstand eingeführt worden. Hierbei wurden die Widerstände in Gramm gemessen, die Einheit der Geschwindigkeit war 1 m pro Secunde, und als Flächeneinheit wurde 1 qcm festgesetzt. Die Bezeichnung „specifischer" Luftwiderstand ist zwar üblich, aber doch nicht glücklich gewählt, da, wie durch die folgenden Versuche bewiesen wird, der specifische Widerstand von der Flächengrösse abhängig ist.

Die Versuche mit kreisrunden Scheiben von 6,6 bis 20 cm Durchmesser und verschiedenen Rechtecken sind in Tabelle II zusammengestellt.

Aus der Tabelle geht hervor, dass der specifische Luftwiderstand bei jeder Vergrösserung der bewegten Scheibe zunimmt. In Fig. 3 sind die Flächeninhalte als Abscissen und die entsprechenden specifischen Widerstände als Ordinaten auf-

1) E. Valler, Compt. rend. **119.** p. 885. 1890.

Digitized by Google

getragen. Die durch die Endpunkte der Ordinaten gelegte Curve nähert sich für grössere Flächen sehr der geraden Linie AB, sodass man annehmen kann, *dass der specifische Luftwiderstand proportional der Flächenvergrösserung wächst*, und dass die Abweichung von der geraden Linie nur den durch Führung und rotirenden Arm hervorgerufenen Luftströmungen zuzuschreiben ist.

Tabelle II.

Widerstände ebener Flächen.

Einheit der Geschwindigkeit = 1 m. Einheit des Fadenzuges = 1 g. Einheit der Fläche = 1 qcm.

Form der Fläche	Inhalt der Fläche	Widerstand in g / Quadr. d. Geschw. in m	Specifischer Widerstand
1. Kreis D. = 6,6	34,17	0,264	0,00775
2. Kreis D. = 10 cm	78,29	0,723	0,00922
3. Quadrat q = 8,87	78,37	0,739	0,00943
4. Rechteck a = 15,6, b = 5	78,11	0,784	0,01004
5. Kreis D. = 12,6	124,47	1,31	0,01055
6. Kreis D. = 14,5	165,36	1,95	0,01180
7. Quadrat a = 12,9	165,42	1,99	0,01201
8. Kreis D. = 17,5	240,79	3,30	0,01328
9. Kreis D. = 20	313,94	4,54	0,01442

Bei der Bestimmung der Flächengrösse war der Querschnitt der Führungsaxe zu subtrahiren.

Aus Tabelle II geht ferner hervor, dass der specifische Luftwiderstand auch von der Gestalt der ebenen Fläche ab-

Digitized by Google

hängt. Derselbe ist am kleinsten bei runden Scheiben, er hat bei einem Quadrat von gleicher Grösse einen um 2 Procent höheren Werth, während bei langgestreckten Rechtecken die Vergrösserung des specifischen Widerstandes bis zu 8 Procent betragen kann.

2. Ebene poröse Flächen.

Bei den Untersuchungen über Luftwiderstände hat man sich bisher auf vollständig luftdichte Flächen beschränkt. Es schien mir aber von Interesse zu sein, die Erscheinungen zu beobachten, die auftreten, wenn eine mit vielen kleinen Oeffnungen versehene Scheibe gegen ruhende Luft bewegt wird.

Solche Scheiben wurden hergestellt, indem man auf Ringe aus Aluminiumdraht poröse Stoffe, sog. „Gaze", mit Kolophonium befestigte.

Tabelle III.

Widerstände durchlöcherter runder Scheiben.

Flächeninhalt	Geschwindigkeit	Specifischer Widerstand
I.	6,52 ; 11,80	0,00482 ; 0,00431
36,27	15,76 ; 18,03	0,00354 ; 0,00266
II.	6,64 ; 10,31	0,00527 ; 0,00486
78,51	14,65 ; 14,77	0,00405 ; 0,00318
III.	6,45 ; 9,4	0,00578 ; 0,00551
125,28	14,85 ; 18,31	0,00442 ; 0,00371
IV.	6,27 ; 10,47	0,00591 ; 0,00543
163,70	13,96 ; 18,25	0,00458 ; 0,00369
V.	6,78 ; 10,54	0,00632 ; 0,00583
242,47	12,99 ; 17,87	0,00484 ; 0,00391
VI.	6,51 ; 9,83	0,00664 ; 0,00608
316,63	14,15 ; 17,94	0,00535 ; 0,00419

Tabelle III ergiebt die als Mittelwerth aus einer grossen Zahl von Versuchen gefundenen Luftwiderstände bei je vier verschiedenen Geschwindigkeiten. Aus derselben geht hervor, dass der specifische Widerstand bei porösen Flächen mit der Scheibengrösse bedeutend langsamer wächst wie bei den Voll-

Digitized by Google

flächen. Vgl. Fig. 4. Diese Erscheinung ist nicht auffallend, wenn man bedenkt, dass hier der Luftabfluss keine so erhebliche Rolle spielt, indem ein grosser Theil der vor der bewegten Fläche befindlichen Luft durch die Oeffnungen direct auf die Rückseite gelangen kann.

Tabelle III zeigt aber auch, dass hier das quadratische Widerstandsgesetz keine Gültigkeit mehr hat, dass vielmehr bei wachsender Geschwindigkeit der specifische Widerstand kleiner wird. Wie lässt sich diese überraschende Erscheinung erklären?

Zunächst schrieb ich sie der Beschaffenheit des porösen Tuches zu. Da nämlich die einzelnen Fäden der Gaze sehr zusammendrückbar sind, so war es denkbar, dass infolge der Luftströmung die Löcher sich erweiterten. Um hierüber Aufschluss zu erhalten, wurden die Versuche mit einer fein durch-

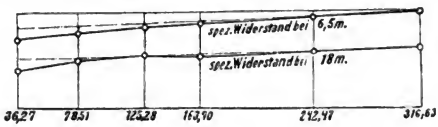


Fig. 4.

löcherten Aluminiumscheibe wiederholt, die wegen ihrer Starrheit keine Veränderungen der Löcher zuliess. Aber auch hier wurden qualitativ dieselben Erscheinungen wahrgenommen, sodass man sie als allgemein gültig ansehen darf. Wahrscheinlich hängen sie mit der an der Oberfläche fester Körper verdichteten Luftschicht zusammen, die beim langsamen Fliessen der Luft durch die Poren in Ruhe bleibt und dadurch der strömenden Luft einen grösseren Widerstand leistet, als bei grossen Durchflussgeschwindigkeiten, wo sie an der Bewegung theilnimmt und sogar zum Theil mit fortgerissen wird. Auch spielt wohl die Zusammendrückbarkeit der Luft hier eine Rolle, indem bei einem Ueberdruck auf der Vorderseite die durch die Löcher durchgepresste Luftmasse nicht nur infolge der Erhöhung der Durchflussgeschwindigkeit zunimmt, sondern auch wegen des Umstandes, dass die Luft in diesem Falle eine grössere Dichte hat.

Digitized by Google

Für die Segelschifffahrt dürfte die hier erörterte Erscheinung von Interesse sein, da aus derselben hervorgeht, dass durch undichte Segel die lebendige Kraft eines starken Windes schlechter ausgenützt wird, wie die einer leichten Brise.

3. Gewölbte Flächen.

Während die Herstellung leichter ebener Platten keine Schwierigkeiten bot, waren mir bei gewölbten Flächen Beschränkungen auferlegt, da man hier Versteifungen durch Zugstangen nicht anbringen kann und selbst Flächen aus Celluloid zu schwer werden. Nur 0,20 mm dicke Aluminiumbleche, die auf gusseisernen Kugeln „gedrückt" wurden, vereinigten die beiden Bedingungen der Leichtigkeit und der grossen Steifigkeit. Die in den Tab. IV und V niedergelegten Versuche wurden mit solchen Kugelflächen angestellt.

Dass bei Kugelflächen der auf die Einheit der Grundfläche und auf die Einheit der Geschwindigkeit reducirte Luftwiderstand mit zunehmender Krümmung wächst bez. abnimmt, je nachdem man die concave oder convexe Seite in Richtung der Bewegung stellt, ist nicht auffallend, obwohl L. Cailletet und E. Colardeau[1]), die am Eiffelthurme Fallversuche gemacht haben, und auch O. Lilienthal[2]) die Beobachtung gemacht zu haben glauben, dass schwache Krümmungen keinen Einfluss auf den specifischen Widerstand hätten.

Tabelle IV.

Concav gekrümmte Fläche (Kugelhaube).
Grundfläche: Kreis von 10 cm Durchmesser.

Krümmungsradius in cm	Geschwindigkeit v in m	Fadenzug z in g	$\frac{z}{v^2}$	Specifischer Widerstand
I. ∞			0,723	0,00923
II. 15	10,37	78,1	0,731	0,00931
III. 12,5	10,55	78,7	0,736	0,00938
IV. 10	10,21	77,7	0,747	0,00951
V. 7,5	10,23	79,5	0,761	0,00967
VI. 6	10,21	80,2	0,769	0,00976
VII. 5	10,34	82,3	0,768	0,00975

1) L. Cailletet u. E. Colardeau, Compt. rend. 115. p. 13. 1892.
2) O. Lilienthal, „Der Vogelflug als Grundlage der Fliegekunst".

Digitized by Google

Tabelle IV (Fortsetzung).

Grundfläche: Kreis von 15 cm Durchmesser.

Krümmungsradius in cm	v	$\varkappa$	$\frac{\varkappa}{v^2}$	
I. ∞			2,092	0,01188
II. 15	6,92	101,4	2,117	0,01203
III. 10	7,13	112,1	2,105	0,01241

Tabelle V.

Convex gekrümmte Fläche.

Grundfläche: Kreis von 10 cm Durchmesser.

Krümmungsradius in cm	$\frac{\varkappa}{v^2}$	Specifischer Widerstand
I. ∞	0,723	0,00923
II. 15	0,642	0,00821
III. 12,5	0,598	0,00765
IV. 10	0,551	0,00706
V. 7,5	0,493	0,00627
VI. 6	0,482	0,00619
VII. 5	0,472	0,00606

Grundfläche: Kreis von 15 cm Durchmesser.

Krümmungsradius in cm	$\frac{\varkappa}{v^2}$	Specifischer Widerstand
I. ∞	2,092	0,01188
II. 15	1,461	0,00829
III. 10	1,147	0,00652

II. Theil.

Bestimmung des Luftwiderstandes beliebig geneigter ebener und gewölbter Flächen, die einer Bewegung unterworfen werden.

Während für den ersten Theil dieser Untersuchungen die Arbeit von Schellbach theilweise als Grundlage diente, werde ich bei den Versuchen über die Luftwiderstände schräg gestellter Flächen hauptsächlich auf Resultate hinweisen, die O. Lilienthal und P. S. Langley veröffentlicht haben.

Lilienthal lässt horizontal gestellte Stangen von 2 bis 7 m Länge um ihre verticale Axe rotiren. Die Rotation wird durch Abrollen von Gewichten bewirkt, und bestimmt er die Grösse der horizontalen Luftwiderstandscomponente durch Reduction der treibenden Gewichte auf die Luftwiderstandscentren der Flächen. Um die verticale Componente des Luftwiderstandes messen zu können, wurde die rotirende Axe mit den an ihr angebrachten Theilen durch einen Hebel mit Gegengewicht ausbalancirt. Die Axe, die drehbar auf dem freien

Digitized by Google

Ende dieses Hebels ruhte, konnte sich heben und wurde bei den einzelnen Versuchen durch Gewichte soweit belastet, bis sie auf den Anfangspunkt zurücksank. In den aufgelegten Gewichten erhielt man dann die verticale Luftwiderstandscomponente.

Diese Anordnung ist für exacte Versuche nicht geeignet, denn die Antriebsvorrichtung des Abrollens von Gewichten erlaubt nicht, den einzelnen Versuch solange auszudehnen, wie es zur Vermeidung störender Einflüsse der Umgebung nothwendig ist. Während ich bei meinen Versuchen erst den Widerstand von dem Moment an messe, wo vollständige Ruhe des Zeigers eingetreten ist, also erst, wenn ich die Gewissheit habe, dass keine störenden Luftströmungen vorhanden sind, giebt der Lilienthal'sche Apparat gar keine Mittel an die Hand, kleine Störungen irgend welcher Art zu erkennen. Auch Geschwindigkeitsänderungen, die z. B. dadurch verursacht werden können, dass sich in die Räder des Getriebes Staub ansetzt, kann Lilienthal nur dann wahrnehmen, wenn dieselben so erheblich sind, dass dadurch die ganze ausbalancirte Masse merklich gehoben oder gesenkt wird, während ich die geringste Aenderung der Geschwindigkeit, die sofort auch die Zeigerstellung verändert, durch meine Bandbremse ausgleiche.

Die von S. P. Langley zur Ermittelung des Widerstandes schräg gestellter Platten construirte Vorrichtung, die von ihm „Gesammtdruckschreiber" genannt wird und an dem an früherer Stelle beschriebenen rotirenden Arm angebracht ist, steht auf einer so grossen Höhe der technischen Vervollkommnung, dass es gewagt scheinen müsste, etwas Besseres finden zu wollen, wenn nicht bei dem Versuche eine Fehlerquelle sich eingestellt hätte, die die gefundenen Werthe stark beeinflusst. Langley beabsichtigte nämlich, die Versuche mit seinem unter freiem Himmel stehenden Apparat nur an vollständig windfreien Tagen anzustellen. Solche Tage blieben aber aus und auch nachdem nach der Hauptwindseite hin eine grosse Schutzwand errichtet worden war, machten sich immer noch störende Luftströmungen bemerkbar. Infolge dessen weichen die einzelnen Beobachtungen oft ganz bedeutend voneinander ab, und da die einzelnen Versuche sehr zeitraubend sind, konnten sie nicht so häufig wiederholt werden, wie in diesem Falle noth-

Digitized by Google

wendig war, wollte man den schädlichen Einfluss der Luftströmungen eliminiren. So findet Langley z. B. bei einer quadratischen ebenen Fläche in drei aufeinander folgenden Versuchen für den specifischen Luftwiderstand die stark voneinander abweichenden Werthe

$$\frac{z}{v^2} = 0{,}097\,,$$

$$\frac{z}{v^2} = 0{,}066\,,$$

$$\frac{z}{v^2} = 0{,}070\,.$$

Wenn es aber auch Langley nicht gelungen ist, die Grösse des Luftwiderstandes absolut genau zu ermitteln, so

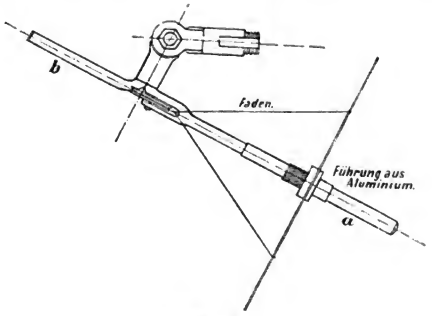


Fig. 5.

ist es ihm doch vergönnt gewesen, mit seinem Apparat eine Erscheinung zu entdecken, die für das Flugproblem von grundlegender Bedeutung ist. Er hat nämlich nachgewiesen, dass ebene Scheiben, welche in horizontaler Lage horizontal vorwärts bewegt werden, die also keine verticale Druckcomponente besitzen, während sie zugleich frei herabfallen können, um so langsamer fallen, je grösser die Horizontalbewegung ist; und zwar wächst die Fallzeit schneller wie die seitliche Bewegung, sodass man die erstere beliebig verlängern kann.

Meine Versuche werden mit dem im I. Theil beschriebenen Apparat gemacht, nachdem man an dem rotirenden Arm eine neue Führung angebracht hat, die in Fig. 5 veranschaulicht

Digitized by Google

wird. Die Axe *a* ist in verticaler Ebene drehbar; infolge dessen kann der auf ihr verschiebbaren, mit dem Führungsmantel fest verbundenen Fläche jede gewünschte Neigung gegen die Horizontalebenen gegeben werden.

Die Führung besteht aus Messing; nur der Mantel ist aus Aluminium und die Axe *a* aus glatt polirtem, gehärteten Stahl, um den Reibungscoefficienten möglichst klein zu halten. (Der runde Stab *b* wird erst bei den im III. Theil beschriebenen Versuchen mit zwei hintereinander angeordneten Platten gebraucht.) Durch Drehung der Führung um 180°, und durch gleichzeitiges Umkehren der Rotationsbewegung kann man nacheinander den „Auftrieb" und auch den „Abtrieb" der geneigten Fläche für gleiche Neigungswinkel ermitteln. Dieses bietet eine einfache Controle der Beobachtungen, indem die so erhaltenen Werthe um den doppelten Betrag der Fadenspannung voneinander abweichen müssen, den die schräge Fläche, wenn sie schräg nach unten gestellt ist, infolge ihres Gewichtes schon vor der Bewegung des Apparates in dem Seidenfaden hervorruft. Bei schräg nach unten gestellten Platten befindet sich also der Aluminiumzeiger schon vor der Bewegung nicht mehr in der Nullstellung, sondern steigt mit fallendem Neigungswinkel allmählich bis auf Theilstrich 1,2 entsprechend einem Plattengewicht von 6 g. Dieser Werth ist natürlich von der während des Versuches abgelesenen Fadenspannung in Abzug zu bringen.

Die Versuche liefern den Luftwiderstand W in der zur Fläche senkrechten Richtung; die horizontale Componente desselben findet man durch Multiplication von W mit dem Sinus des Neigungswinkels α, während der „Auftrieb" sich als $W.\cos\alpha$ ergiebt. Zu dieser Annahme wird man berechtigt durch die Untersuchungen von W. H. Dines und S. P. Langley, die, obwohl mit sehr verschiedenen Methoden angestellt, darin übereinstimmen, dass man den wirkenden Luftdruck immer normal zur Fläche annehmen kann, wie im Falle eines ideellen Fluidums.

Zu diesen Versuchen war die in der Einleitung erwähnte Messvorrichtung von Dines sehr geeignet, da es sich hier nicht um die Ermittelung genauer Zahlenwerthe, sondern um eine principielle Frage handelt, wo die ungleichförmige Be-

Digitized by Google

wegung des Windes keine Rolle spielt. Dines setzte eine 54 Quadratfuss grosse Platte unter verschiedenen Neigungswinkeln dem Winde aus und fand, dass immer die Tangentialcomponente des Luftdruckes gegenüber der verticalen Componente vernachlässigt werden darf. Die Lilienthal'schen Versuche lassen sich hiermit nicht in Einklang bringen; aus denselben soll nämlich hervorgehen, dass bei schwach gewölbten Flächen der Luftwiderstand bei gewissen Neigungen überhaupt seine hemmende Wirkung verliert und unter Umständen eine solche Richtung zur erzeugenden Fläche bekommt, dass statt der hemmenden eine treibende Componente auftritt, dass also die Druckrichtung nicht hinter, sondern vor der normalen zur Fläche zu liegen kommt. A. v. Obermayer[1]) schreibt die Beobachtung von Lilienthal dem Umstand zu, dass nicht mit freien Systemen experimentirt wurde, sondern mit solchen, welche feste Axen enthalten.

Die Frage, wo bei geneigten Flächen das Centrum des Luftwiderstandes liegt, ist noch nicht entschieden; während J. Pillet[2]) sagt, dass der Normaldruck auf den geometrischen Schwerpunkt der Fläche wirke, vertritt Duroy de Bringnac[3]) die Ansicht, dass der Mittelpunkt des Druckes sich von dem Schwerpunkt der Fläche in dem Maasse entfernt, wie der Sinus des Neigungswinkels abnimmt. Dass mit kleiner werdendem Neigungswinkel das Centrum des Luftwiderstandes nach der Vorderkante der Fläche rückt, wird auch von Langley, Dines und Lilienthal behauptet. Es wird ferner von v. Obermayer bestätigt, der mit Hülfe des Dvorzak'schen Schlierenapparates beobachtet hat, dass die auf der vorderen Flächenhälfte auftreffende Luft die für die hinteren Theile der Fläche bestimmten Luftschichten zum Theil ablenkt.

Mein Apparat gestattet nicht, diese Fragen zu untersuchen, doch ist es auch für meine Messungen aus dem schon auf p. 111 erörterten Grunde nicht von Bedeutung, ob das Centrum des Luftwiderstandes variirt oder immer genau mit dem Flächenmittelpunkt zusammenfällt.

1) A. v. Obermayer, Anz. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien 18. p. 167. 1894; oder Fortschr. d. Physik (I) 50. p. 401. 1894.

2) J. Pillet, Fortschr. d. Physik (I) 41. p. 380. 1885.

3) Duroy de Bringnac, Fortschr. d. Physik (I) 41. p. 376. 1885.

Digitized by Google

Der Neigungswinkel der Fläche wird bestimmt, indem man eine mit Gradtheilung versehene Messingscheibe von 15 cm Durchmesser, die in verticaler Ebene an einem gusseisernen Gestell befestigt ist, in die Nähe der Führungsaxe bringt und die letztere dann so lange verschiebt, bis das in gleicher Höhe befindliche Auge keine Abweichung von dem gewünschten Neigungswinkel mehr wahrnehmen kann. Vor der Einstellung wird die Nullstellung des getheilten Kreises durch ein Loth controlirt.

1. Ebene Scheiben.

Die in Tab. VI niedergelegten Werthe des Gesammtwiderstandes, der Horizontalcomponente desselben und endlich des

Tabelle VI.

Kreisrunde Scheibe.

Flächeninhalt = 126,31 qcm.

Neigungswinkel α	s in m	z in g	$\frac{z}{v^2}$	Specifischer Widerstand	Horizontalcomponente	Auftrieb
90°	8,5	85,9	1,196	0,00948	0,00948	0
82,5	8,33	84,5	1,228	0,00976	0,00953	0,00124
75	8,41	70,9	1,27	0,01005	0,00968	0,00261
67,5	7,84	97,1	1,24	0,00983	0,00903	0,00374
60	8,87	93,4	1,198	0,00950	0,00823	0,00475
45	9,41	99,5	1,12	0,00889	0,00624	0,00622
41	9,8	97,8	1,06	0,00841	0,00547	0,00635
37,5	10,3	104,2	0,982	0,00778	0,00462	0,00618
30	11,2	91,0	0,728	0,00579	0,00289	0,00498
23	12,3	62,3	0,413	0,00326	0,00127	0,00301
15	14,6	47,2	0,227	0,00182	0,00047	0,00173
0	0	0	0	0	0	0

Auftriebes sind in Fig. 6 als Ordinaten aufgetragen. Die punktirte Linie ergab sich durch Anwendung der Formel

$$H = \frac{\pi \sin \alpha}{4 + \pi \sin \alpha} \varrho v^2,$$

die Lord Rayleigh[1]) aus den Principien der Hydrodynamik nach der Kirchhoff'schen Theorie entwickelt hat. In der Formel bedeutet ϱ die Dichte des Mediums, v die Strom-

1) Lord Rayleigh, Wied. Beibl. **16.** p. 584. 1892.

Digitized by Google

geschwindigkeit und α den Winkel zwischen Stromrichtung und Platte.

Meine experimentelle Curve stimmt mit der Lord Rayleigh'schen besser überein wie mit der aus der Newton'schen Sinusquadratformel $W = K F v \sin^2 \alpha$, oder der aus der Duroy de Bringnac'schen[1]) Formel $W = K F v \sin^3 \alpha$ resultirenden Linie.

Von praktischer Bedeutung ist sowohl das Maximum des Auftriebes für eine gegebene Flächengrösse, das, wie ein Blick auf Fig. 6 zeigt, bei $\sim 42°$ liegt, als auch das Verhältniss

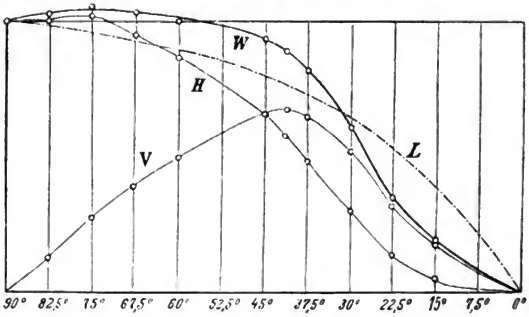


Fig. 6.

W = Gesammtwiderstand; H = Horizontalcomponente; V = Auftrieb; L = theor. Curve von Lord Rayleigh.

der Ordinaten der beiden Curven V und H, die dem Auftrieb und der Horizontalcomponente entsprechen. Will man mit dem geringsten Kraftaufwand die grösste Hebekraft erzielen, so muss man der Fläche eine Neigung von $\sim 4°$ geben, da hier das Verhältniss der V- zur H-Ordinate den grössten Werth hat. Man muss aber berücksichtigen, dass man, um gleiche Hebekraft zu erhalten, bei 4° Neigung eine 18 mal grössere Fläche benöthigt wie bei 42° Neigung, und wird also durch die Vermehrung des Flächengewichtes der Vortheil des geringeren Kraftaufwandes theilweise aufgehoben. Die Frage der günstigsten Flächenneigung muss man daher in jedem speciellen Fall unter Berücksichtigung des specifischen Flächengewichtes berechnen.

1) Duroy de Bringnac, Fortschr. d. Physik (I) 41. p. 376. 1885.

Digitized by Google

Meine Versuche mit langgestrecktem Rechtecken bestätigten die Langley'schen Beobachtungen, dass der Luftwiderstand grösser ist, wenn die längere Kante senkrecht zur Bewegung steht als wie im umgekehrten Fall.

2. Gewölbte Flächen.

Langley, Dines und Lilienthal haben bei ihren Untersuchungen gefunden, dass die ebene Fläche in Bezug auf die Hebewirkung nicht die günstigste ist. Ueber die Frage, welche gewölbte Fläche die günstigste ist, weichen aber ihre Ansichten voneinander ab. Theoretisch lässt sich hier auch nichts voraussagen und man kann erst dann eine bestimmte Form als die günstigste bezeichnen, wenn man mit allen existirenden Flächen experimentirt hat. Aus dem schon erörterten Grunde standen mir nur Kugelflächen zu Gebote. Die Versuche mit sechs Flächen von verschiedenen Krümmungsradien ergaben, dass bis herunter zum Neigungswinkel von 25° eine Fläche den grössten Auftrieb hat, bei der das Verhältniss der Wölbungstiefe zum Durchmesser $= 1/7{,}5$ ist, während bei kleineren Winkeln eine schwächere Krümmung eine grössere Hebewirkung hervorruft. In den Tab. VII und VIII ist besonders auffallend, dass beim Neigewinkel von 0° immer noch ein kleiner Auftrieb vorhanden ist.

Tabelle VII.

Kugelhaube.

Krümmungsradius = 15 cm. Durchmesser des Grundkreises = 15 cm. Die *concave Seite* ist nach vorne gekehrt.

Neigungswinkel α [1]	ε_2	Specifischer Widerstand	Horizontalcomponente	Auftrieb
90°	2,117	0,01203	0,01203	0
75	2,260	0,01285	0,01241	0,00327
60	2,051	0,01163	0,01004	0,00582
45	1,641	0,00987	0,00697	0,00698
30	1,052	0,00596	0,00298	0,00516
15	0,510	0,00291	0,000756	0,00282
5	0,102	0,00058	0,000088	0,00057
0	0,071	0,000403	?	0,000403

1) Für kleine Neigungswinkel ist die Horizontalcomponente mit dem Apparat nicht messbar.

Digitized by Google

Tabelle VIII.

Kugelhaube.

Krümmungsradius = 10 cm. Durchmesser des Grundkreises = 15 cm. Die *concave Seite* ist nach vorne gekehrt.

Neigungswinkel α	$\frac{x}{v^2}$	Specifischer Widerstand	Horizontalcomponente	Auftrieb
90°	2,195	0,01241	0,01241	0
75	2,067	0,01167	0,01212	0,00315
60	1,793	0,01079	0,00931	0,005395
45	1,316	0,00744	0,00549	0,00527
30	0,947	0,00568	0,00284	0,00492
15	0,396	0,00226	0,000586	0,00218
0	0,072	0,00041	?	0,00041

Tabelle IX.

Kugelhaube.

Krümmungsradius = 15 cm. Durchmesser des Grundkreises = 15 cm. Die *convexe Seite* ist nach vorne gekehrt.

Neigungswinkel α	$\frac{x}{v^2}$	Specifischer Widerstand	Horizontal componente	Auftrieb
90°	1,461	0,00829	0,00829	0
75	1,158	0,00653	0,00631	0,00169
60	0,856	0,00483	0,00418	0,00242
45	0,658	0,00374	0,00264	0,00342
30	0,182	0,00102	0,00054	0,00088
15	0,118	0,00067	0,000174	0,00065
0	?	?	?	?

Die Tab. IX ergiebt die Widerstände der Kugelflächen, wenn die convexe Seite in Richtung der Bewegung steht. Hier tritt schon, namentlich wenn die Krümmung gross ist, lange bevor der Neigungswinkel = 0° wird, kein Auftrieb mehr ein.

Es muss aber bemerkt werden, dass zum Messen der geringen Kräfte, die bei ganz kleinen Neigungswinkeln auftreten, meine Versuchsmethode nicht mehr sehr zuverlässig ist, und es hier zweckmässiger wäre, die Versuche in grösserem Maassstabe, z. B. mit dem Langley'schen Apparate, anzustellen.

Standen die bewegten Flächen senkrecht zur Bewegungsrichtung, so hatte eine rauhe Oberfläche, die ich herstellte, indem ich grobkörnigen Sand auf eine Aluminiumplatte auf-

Digitized by Google

klebte, keinen merklichen Einfluss auf die Grösse des Luftwiderstandes. Auch bei schräg gestellten Flächen spielte die Oberflächenbeschaffenheit nur dann eine Rolle, wenn der Neigungswinkel sehr klein wurde. In diesem Falle trat bei rauhen Flächen wohl deshalb eine Vermehrung des Widerstandes um einige Procente ein, weil durch die Erhöhungen auf der Fläche entferntere Luftschichten mit fortgerissen wurden, die bei glatten Flächen an der Bewegung nicht mehr theilnahmen.

Im dritten Theil meiner Dissertation werden noch die folgenden Sätze entwickelt:

1. Der Luftwiderstand nimmt mit steigender Temperatur nicht ab, sondern scheint mit derselben zu wachsen.

2. Ebenso nimmt derselbe mit steigendem Barometerstand zu.

3. Der Einfluss von Luftströmungen (des sogenannten Mitwindes), welche durch den rotirenden Apparat hervorgebracht werden, ist von keinem bedeutenden Einfluss auf die Messung des Luftwiderstandes.

4. Werden zwei gleich grosse Platten im Sinne der Bewegung hintereinander aufgestellt, und der Luftwiderstand der hinteren Platte gemessen, so wird derselbe bei kleiner Entfernung der Platten bedeutend verringert. Bei grösserer Entfernung wird der Einfluss der vorderen Platte gering und es kann eine kleine Vermehrung des Widerstandes stattfinden.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Oberbeck, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit gemacht wurde, für seine gütige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Tübingen, Physik. Inst. d. Univ., November 1897.

(Eingegangen 12. November 1898.)

Digitized by Google

7. *Ueber die thermische Leitfähigkeit verschiedener Gläser mit Rücksicht auf ihre chemische Zusammensetzung;* von *Theodor Moses Focke.*[1])

(Mitgetheilt aus dem physikal. Institut der Universität Göttingen).

I. Ueber die thermische Leitfähigkeit verschiedener Gläser mit Rücksicht auf ihre chemische Zusammensetzung.

Die Aufgabe dieser Arbeit ist die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeiten verschieden zusammengesetzter Glasarten in der besonderen Absicht, den Einfluss der verschiedenen Bestandtheile auf deren Werthe zu bestimmen. Einige Beobachtungen über diesen Gegenstand liegen schon vor, aber ihre Uebereinstimmung unter sich und mit den Resultaten anderer Beobachter sind nicht so gut, um einige neue Bestimmungen überflüssig zu machen.

Die ausführlichsten früheren Messungen sind von Paalhorn[2]) in Jena ausgeführt und zwar nach der von Christiansen[3]) angegebenen Methode zur Vergleichung der Leitfähigkeiten zweier Substanzen.

Der von Paalhorn benutzte Apparat bestand im wesentlichen aus drei Kupferscheiben, zwischen denen Platten der beiden Substanzen angebracht wurden. Die obere Kupferplatte war mittels eines Dampfstrahles auf die Temperatur des siedenden Wassers gebracht, die untere wurde mit kaltem Wasser abgekühlt. Nachdem der stationäre Zustand eingetreten war, beobachtete man bei als bekannt angenommenen Temperaturen der äusseren Kupferplatten die Temperatur der Mittelplatte. Aus den Temperaturen der drei Platten lässt sich das Verhältniss der beiden Leitfähigkeiten berechnen, wenn man Correctionen für äussere Leitung etc. anbringt. Paalhorn verfährt so, dass er erst eine seiner Glasplatten

1) Auszug aus einer Inaug.-Dissert. Göttingen.
2) O. Paalhorn, Diss. Jena 1894.
3) C. Christiansen, Wied. Ann. **14.** p. 23. 1881.

Digitized by Google

mit einer Luftschicht vergleicht, und dann die anderen mit dieser. Die Leitfähigkeit der Luft hat er als bekannt angesehen, was nicht unbedenklich ist, und daraus seine absoluten Werthe berechnet. Seine Resultate scheinen dadurch zu klein zu sein, wie denn auch andere Messungen nach diesem Verfahren kleinere Resultate geben, als die, welche durch directe Methoden gefunden werden. Wüllner[1]) zeigte z. B., dass die von Henneberg[2]) durch diese Methode gefundenen Zahlen für die Wärmeleitfähigkeiten von Flüssigkeiten noch immer erheblich kleiner sind, als die von Weber[3]) und Wachsmuth[4]) erhaltenen, selbst wenn das neueste Resultat für die Leitfähigkeit der Luft angewandt wird.

Eine grosse Fehlerquelle bei dieser Methode liegt in dem unsicheren Contact zwischen den Glas- und den Metallplatten. Paalhorn benutzte Glycerin, um den Contact zu verbessern. Dies ist aber sehr bedenklich, weil dann eine Temperaturdifferenz zwischen den benachbarten Flächen der beiden Platten eintreten kann und diese Differenz in verschiedenen Fällen verschieden werden wird, wenn die Dicke der Schicht nicht immer die gleiche ist. In der That zeigen einige von ihm ausgeführte Messungen mit Platten von verschiedener Dicke so grosse Abweichungen, dass sie kaum auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sind.

Gegen die Methode von Lees[5]), die sogenannte „getheilte Stabmethode", lassen sich ähnliche Bedenken geltend machen, wie gegen die Methode von Paalhorn; ausserdem wird wegen der geringen Grösse der Stücke, die bei ihr untersucht werden, die äussere Leitfähigkeit eine verhältnissmässig grosse Rolle spielen.

Voigt hat eine andere Methode vorgeschlagen, die Venske[6]) zu einigen vorläufigen Bestimmungen angewandt hat, und gegen

---

1) A. Wüllner, Exp.-Phys. **2.** (5. Aufl.) p. 322. 1896.

2) H. Henneberg, Wied. Ann. **36.** p. 146. 1889.

3) Fr. Weber, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 30. Juli. p. 809. 1885.

4) R. Wachsmuth, Wied. Ann. **48.** p. 173. 1893.

5) Ch. H. Lees, Philos. Trans. of the Royal Soc. London **183a.** p. 481—509. 1892; Wied. Beibl. **17.** p. 324. 1893.

6) O. Venske, Göttinger Nachr. p. 121. 1891.

Digitized by Google

die solche Bedenken wohl nicht erhoben werden können; wegen ihrer einfachen Theorie und der Leichtigkeit ihrer Ausführung habe ich dieselbe zu der Bestimmung der absoluten Werthe der Leitfähigkeit benutzt.

Da diese Methode von jeder Glasart mehrere Platten von einer ziemlichen Grösse erfordert, schien es richtig, nachdem der absolute Werth der Leitfähigkeit für eine Glasart festgestellt war, diejenigen der anderen mit Hülfe relativer Bestimmungen aus jener abzuleiten. Zu diesem Zwecke ist die Voigt'sche[1]) Isothermenmethode ausgezeichnet, da sie sehr wenig Material verlangt und sowohl in der Theorie als in der Ausführung sehr einfach ist.

II. Beschreibung des Apparates für die absoluten Messungen.

Der für diese Versuche benutzte Apparat war derselbe, den Venske[2]) in seiner Abhandlung beschrieben hat. Fig. 1 zeigt die Anordnung, A_1 und A_2 sind zwei einseitig verschlossene Messingcylinder von etwa 10 cm Durchmesser und 5 cm Länge, zwischen denen eine Platte B der zu untersuchenden Substanz liegt. Die Mündungen der Cylinder sind mit den weichen Gummiringen C_1 und C_2 versehen, um die Verbindung zwischen den Cylindern und der Platte wasserdicht zu machen. Um die beiden Hälften des Apparates zusammen zu halten, dienen die zwei hölzernen Kreuze D_1 und D_2, welche durch zwei Mal vier Schrauben F_1, F_2 und sie verbindende Seidenschnuren gegeneinander gepresst werden können.

Der Cylinder A_1 wird mit der Wasserleitung durch den Gummischlauch G_1 verbunden. Ein Messingrohr, das eine Messingplatte H auf seinem Ende trägt, leitet das Wasser bis in die Nähe der Platte B. Es wird hier durch H längs der Platte hingeleitet und fliesst durch vier Röhren, die in den Schlauch G_2 münden, wieder aus. In dieser Weise kann man die Umgebung der einen Seite der Platte B auf einer nahezu constanten Temperatur erhalten. Der andere Cylinder A_2 wird mit heissem Wasser gefüllt und dies durch den

1) W. Voigt, Wied. Ann. **64.** p. 95. 1898.
2) O. Venske, l. c.

Digitized by Google

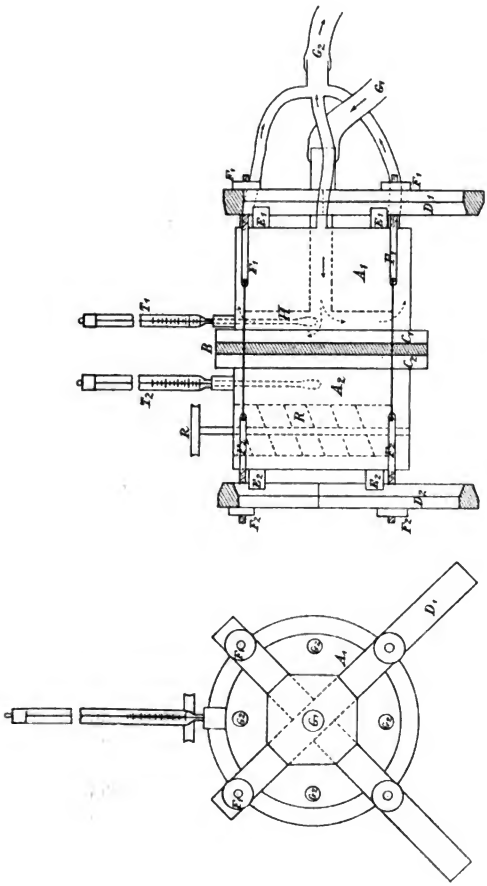


Fig. 1.

rotirenden Rührer R in schnelle Circulation versetzt. Um den Rührer zu bewegen, benutzte ich eine Turbine, die mit Wasser aus der städtischen Wasserleitung getrieben wurde.

Die Temperaturen des Wassers in den beiden Cylindern A_1 und A_2 liessen sich mittels der beiden, in Zehntelgrade getheilten Thermometer T_1 und T_2 ablesen, ein drittes ähnliches Thermometer gab die äussere oder Lufttemperatur. Alle drei waren mit einem von der Reichsanstalt geprüften Normalthermometer, Nr. 8005, verglichen, und es waren Tabellen für die Correctionen gegen das Wasserstoffthermometer construirt. Die gemessenen Temperaturen wurden auch für den herausragenden Faden berichtigt durch Zufügung der von der Reichsanstalt für das Normalthermometer angegebenen Correction

$$K = \frac{n(T-t)}{6100},$$

in welcher n die Länge des herausragenden Fadens in Graden, T die gemessene Temperatur und t die mittlere Temperatur des Fadens bezeichnet.

III. Theorie.

Es giebt *drei* Wege, auf denen das Calorimeter A_2 seine Wärme *verliert*, *einen*, auf dem es Wärme *gewinnt*, insofern der Rührer etwas Wärme erzeugt. Diejenige Wärmemenge, die in der Zeiteinheit direct von dem Wasser in A_2 zu dem in A_1 durch die Platte B übergeführt wird, sei W_1; die Wärmemenge, die in der Zeiteinheit durch die Oberfläche des Calorimeters durch Strahlung und Wärmeleitung in die Luft und in andere umgebende Körper fliesst, sei W_2; die Quantität, die in der Zeiteinheit von A_2 nach A_1 auf dem Umwege durch den Gummiring C_2, durch B, und dann durch den zweiten Ring C_1 fliesst, heisse W_3; endlich sei W_4 die Wärme, die in der Zeiteinheit durch den Rührer erzeugt wird. Dann wird W_0, die ganze in der Zeiteinheit von dem Calorimeter A_2 verlorene Wärme, gegeben sein durch die Gleichung

$$W_0 = W_1 + W_2 + W_3 - W_4. \tag{1}$$

Diese Formel werden wir so verwenden, dass wir aus beobachteten W_0, W_2, W_3, W_4 die Grösse W_1 berechnen. Hierzu

Digitized by Google

mögen nunmehr die Ausdrücke für sämmtliche W_h gebildet werden.

W_0) Für W_0 gilt die Gleichung

$$W_0 = -(MC + mc)\frac{\partial T_2}{\partial t}. \tag{1a}$$

M ist hier in die Masse des Wassers und C seine specifische Wärme; m ist die Masse des Calorimeters A_2 und c seine specifische Wärme; T_2 ist die Temperatur des Wassers in A_2 und t die Zeit. $\partial T_2/\partial t$ und $(MC + mc)$ wird beobachtet und dadurch W_0 erhalten.

W_1) Für den Wärmefluss in parallelen Graden gilt bekanntlich die Gleichung

$$ec\frac{\partial T}{\partial t} = k\frac{\partial^2 T}{\partial n^2},$$

wo e die Dichtigkeit, c die specifische Wärme, T die Temperatur in der Entfernung n von einer festen Ebene und k die innere Wärmeleitfähigkeit der Substanz bedeuten.

In unserem Falle fand die zeitliche Aenderung der Temperatur sehr langsam statt, $\partial T/\partial t$ war also sehr klein und konnte mit Null vertauscht werden, d. h. man konnte so verfahren, als ob in jedem Augenblick die räumliche Temperaturvertheilung dem stationären Zustand entspräche, demgemäss war zu setzen

$$T = bn + a, \tag{2}$$

wobei nun a und b Functionen der Zeit bezeichnen.

Sind T_1 und T_2 die Temperaturen des Wassers in den Calorimetern A_1 und A_2, $\bar{T}_1$ und $\bar{T}_2$ die Oberflächentemperaturen in der Platte nach A_1 und A_2, h_1 und h_2 die äusseren Leitfähigkeiten oder die Ueberführungszahlen auf den bezüglichen Seiten, so wird

$$\begin{cases} k\dfrac{\partial \bar{T}}{\partial n} - h_1(\bar{T}_1 - T_1) = 0, & \text{für } n = 0, \\ \text{und} \\ k\dfrac{\partial T}{\partial n} + h_2(\bar{T}_2 - T_2) = 0, & \text{für } n = l, \end{cases} \tag{3}$$

n ist hier positiv von (1) nach (2) gerechnet und l bedeutet die Dicke der Platte.

Digitized by Google

In Gleichung (2) ist $a = T_1$, $a + b\,l = T_2$ und $b = \partial\, T/\partial\, n$. Werden diese Werthe in (3) eingesetzt und wird a eliminirt, so ergiebt sich

$$b = \frac{\partial\, T}{\partial\, n} = \frac{h_1\, h_2 (T_2 - T_1)}{k\,(h_1 + h_2) + h_1\, h_2\, l}.$$

Ist aber Q der Querschnitt der Platte, dann wird

$$W_1 = k\, Q \frac{\partial\, T}{\partial\, n} = Q \frac{k\, h_1\, h_2 (T_2 - T_1)}{k\,(h_1 + h_2) + h_1\, h_2\, l},$$

oder anders geschrieben

$$W_1 = (T_2 - T_1)\,\alpha, \tag{4}$$

wobei

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{Q}\left(\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} + \frac{l}{k}\right). \tag{4a}$$

W_2) Um W_2 zu bestimmen, wurde die Platte B entfernt und das ganze Calorimeter mit heissem Wasser gefüllt. Da die beiden Calorimeter A_1 und A_2 möglichst nahe einander gleich gemacht waren, so ist die wirksame Oberfläche des jetzt erhaltenen Calorimeters $A_1 + A_2$ zweimal so gross, wie die von A_2. Wenn also die Wärmemenge beobachtet wird, die dieses Calorimeter in der Zeiteinheit durch äussere Leitung verliert, so wird man $2\,W_2$ erhalten.

Ist T die Temperatur des Wassers und T_u die Temperatur der Umgebung, so wird W_2 sehr nahezu dargestellt durch die Formel

$$W_2 = \beta (T - T_u) + \gamma (T - T_u)^2. \tag{5}$$

Für die beobachtbare Temperaturänderung gilt jetzt aber

$$2\,W_2 = -\,(M_1\, C + m_1\, c)\frac{\partial\, T}{\partial\, t}, \tag{5a}$$

wobei M_1 die Masse des Wassers in dem doppelten Calorimeter und C die specifische Wärme des Wassers, weiter m_1 die Masse des ganzen Calorimeters und c seine specifische Wärme bedeutet. T, T_u, $\partial\, T/\partial\, t$, M_1 und m_1 wird beobachtet und dadurch kann man, wenn man bei verschiedenen Temperaturen arbeitet, β und γ bestimmen.

Es ist aber zu bemerken, dass diese Beobachtungen nicht ausgeführt werden können, ohne den Rührer zu gebrauchen

Digitized by Google

und daher wird der direct gemessene Wärmeverlust nicht einfach $2\,W_2$, sondern $2\,W_2 - W_4$. Gleichung (5a) sollte daher lauten:

$$2\,W_2 - W_4 = -(M_1\,C + m_1\,c)\,\frac{\partial\,T}{\partial\,t}. \tag{5b}$$

W_3) Wir wenden uns nun zu der Bestimmung von W_3, d. h. der Wärmemenge, die in der Zeiteinheit durch die Gummiringe von A_1 nach A_2 fliesst. Diese Ringe sind so, wie Fig. 2 zeigt, auf der Wand der Calorimeter A_1, A_2 befestigt.

Da die Grösse W_3 nur eine Correction darstellt, die 3 bis 6 Proc. der ganzen Messung nicht übersteigt, so werden wir die Oberflächenleitfähigkeiten der Ringe nach dem Wasser ∞ setzen, und ausserdem annehmen, dass für die Wärmeströmung merklich der stationäre Zustand eingetreten ist.

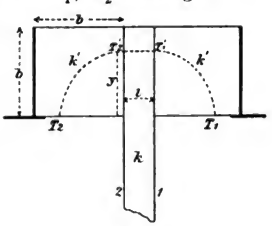


Fig. 2.

Es ist klar, dass in diesem Falle die Stromlinien in den Gummiringen, längs deren in erster Linie der Wärmeaustausch stattfindet, sich von Kreisbogen nicht erheblich unterscheiden werden. Auf der Grenze nach dem Calorimeter A_2 findet die Temperatur T_2, und auf der nach A_1 die Temperatur T_1 statt. Bezeichnen dann noch T_2' und T_1' die Temperaturen zu beiden Seiten der Platte im Abstand y von den Calorimetern, so gilt, falls k' die innere Leitfähigkeit der Gummiringe bedeutet,

$$\frac{2\,k'\,(T_2 - T_2')}{\pi\,y} = \frac{k\,(T_2' - T_1')}{l} = \frac{2\,k'\,(T_1' - T_1)}{\pi\,y}.$$

Hieraus folgt

$$T_1 + T_2 = T_1' + T_2'$$

und

$$T_1' = \frac{\frac{2\,k'}{\pi\,y}\,T_2 + \frac{k}{l}\,(T_2 + T_1)}{\frac{2\,k}{l} + \frac{2\,k'}{\pi\,y}}, \qquad T_2' = \frac{\frac{2\,k'}{\pi\,y}\,T_1 + \frac{k}{l}\,(T_2 + T_1)}{\frac{2\,k}{l} + \frac{2\,k'}{\pi\,y}};$$

daher ist

$$\frac{T_2' - T_1'}{l} = \frac{T_2 - T_1}{\frac{k}{k'}\,\pi\,y + l}.$$

Digitized by Google

Ist R der innere Radius der Gummiringe und b ihre Dicke, dann ist

$$d W_3 = \frac{k(T_2' - T_1')}{l} dy\, d\vartheta = k(T_2 - T_1) \frac{R + y}{\frac{k}{k'} \pi y + l} dy\, d\vartheta,$$

und

$$W_3 = k(T_2 - T_1) \int_0^{2\pi} \int_0^b \frac{R + y}{\frac{k}{k'} \pi y + l} dy\, d\vartheta,$$

$$= 2k'(T_2 - T_1) \left[b + \left(R - \frac{l k'}{\pi k} \right) \ln \left(\frac{k \pi b}{k' l} + 1 \right) \right],$$

oder

$$= \xi (T_2 - T_1), \tag{6}$$

wo

$$\xi = 2k' \left[b + \left(R - \frac{l k'}{\pi k} \right) \ln \left(\frac{k \pi b}{k' l} + 1 \right) \right]. \tag{6a}$$

Aus bekannten k und k' kann man ξ berechnen und daher auch W_3.

W_4) Man kann die Wärme, die der Rührer erzeugt, bestimmen, indem man in dem Calorimeter Wasser von der Zimmertemperatur nimmt, den Rührer in Bewegung setzt und dann die Temperatursteigerung misst. Es schien aber ein anderes Verfahren zweckmässiger zu sein, weil man damit $2 W_4$ messen konnte. Zu diesem Zwecke wurde die für die Bestimmung von W_2 angegebene Anordnung benutzt. Ich beobachtete die Temperaturänderung für eine bestimmte Temperaturdifferenz, wo T *über* der Temperatur der Umgebung lag und berechnete daraus $2 W_2 - W_4$.

Dann machte ich dieselben Beobachtungen, während T um denselben Betrag *unter* der Umgebungstemperatur lag. In diesem Falle bekam ich $2 W_2 + W_4$, und die Differenz der beiden Bestimmungen ergab dann $2 W_4$. —

Eine Zusammenstellung der obigen theoretischen Resultate ergiebt folgendes:

$$W_0 = W_1 + W_2 + W_3 - W_4, \tag{1}$$

$$W_1 = \alpha (T_2 - T_1), \tag{4}$$

$$W_2 = \beta (T_2 - T_u) + \gamma (T_2 - T_u)^2, \tag{5}$$

Digitized by Google

(6) $$W_3 = \xi (T_2 - T_1).$$

Daher ist

$$W_0 + W_4 = (\alpha + \xi)(T_2 - T_1) + \beta (T_2 - T_u) + \gamma (T_2 - T_u)^2,$$

oder, weil das gesuchte Wärmeleitvermögen in α steckt,

(7) $$\alpha + \xi = \frac{1}{T_2 - T_1}(W_0 + W_4 - W_2).$$

k lässt sich dadurch von den neben ihm in α auftretenden h_1 und h_2 trennen, dass mehrere Platten B von verschiedener Dicke der Beobachtung unterworfen werden. Mit Hülfe der Gleichung für α

(4a) $$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{Q}\left(\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} + \frac{l}{k}\right)$$

lässt sich aus den hierdurch erhaltenen Werthen $1/h_1 + 1/h_2$ und k gesondert berechnen.

IV. Beobachtungsmethoden.

Bei der experimentellen Bestimmung der obigen Grössen W_h fing ich mit W_4 an, da dieses, als Correction, auch bei der Ableitung von W_2 eine Rolle spielt. Die Glasplatte B wurde, wie oben gesagt, beseitigt, das ganze Calorimeter $A_1 + A_2$ mit Wasser von einer Temperatur von ungefähr 5° über der Zimmertemperatur gefüllt und dessen Abkühlung von 5 zu 5 Min. beobachtet. Eine schlagende Uhr erlaubte die variabelen Temperaturen in genau den richtigen Zeitpunkten zu bestimmen. Die Beobachtungen, auf deren ausführliche Wiedergabe hier verzichtet werden muss, ergaben bei $T - T_u = 3{,}60°$ unter Benutzung des Wasserwerthes 802,9 des Calorimeters

$$2W_2 - W_4 = 12{,}49 \frac{\text{g Cal.}}{\text{min}}.$$

Weiter wurde Wasser von einer Temperatur um 5° kühler als die Zimmertemperatur benutzt und seine Erwärmung beobachtet. Nun fand sich

$$2W_2 + W_4 = 20{,}24 \frac{\text{g-Cal.}}{\text{min}}.$$

Durch Combination dieses Werthes mit dem oben für $2W_2 - W_4$ erhaltenen ergiebt sich

$$W_4 = 3{,}87 \frac{\text{g Cal.}}{\text{min}}.$$

Digitized by Google

In diesen, sowie auch in den folgenden Beobachtungen musste ich immer die Rührergeschwindigkeit beobachten, weil die erzeugte Wärmemenge davon abhängt.

Zu diesem Zwecke zählte ich, wie viele Umdrehungen die den Rührer treibende Schnur in 15 sec machte. Die obige Wärmemenge wurde dann als proportional mit dieser Geschwindigkeit angesehen und eine Tabelle für die Correctionen W_4 für verschiedene Geschwindigkeiten ausgerechnet. Die letzteren wurden bei den weiteren Beobachtungen möglichst constant gehalten, sodass die Correctionen sich nie weit von dem obigen Werth entfernten.

Nachdem W_4 in dieser Weise festgestellt war, konnte ich weiter gehen und die Werthe von W_2 für verschiedene $T - T_u$ finden. Ich befolgte dabei das obige Verfahren, nur dass die Anfangstemperaturen höher genommen wurden. Indem ich die so erhaltenen Werthe von W_2 in Gleichung (5) einsetzte, erhielt ich eine Reihe von Gleichungen in β und γ, aus denen diese Grössen sich berechnen liessen. Die so gefundenen Zahlen lauten:

$$\beta = 2{,}11_6 \text{ und } \gamma = 0{,}030_3.$$

Es bleibt jetzt nur noch die experimentelle Bestimmung von $W_1 + W_3$ übrig. Hierzu setzte ich die zu untersuchende Platte zwischen die beiden Calorimeter ein, und leitete das Kühlwasser in A_1. Sobald das Wasser eine constante Temperatur erreicht hatte, wurde A_2 mit Wasser von einer Temperatur von etwa 60° gefüllt und der Rührer in Bewegung gesetzt. Wie bei der Bestimmung von W_2 beobachtete ich die Temperaturen T_1, T_2, T_u und die Rührergeschwindigkeit in gleichen Zeitintervallen. Aus diesen Beobachtungen wurde $\partial T_2 / \partial t$ berechnet. Die bei der Bestimmung von W_2 gebrauchte Annäherung für $\partial T / \partial t$ konnte indessen hier wegen des benutzten grösseren Temperaturgefälles nicht genügen. Wenn man t als Abscisse und T_2 als Ordinate aufträgt, so bekommt man eine Curve, in der $\partial T_2 / \partial t$ die Neigung gegen die t-Axe bestimmt.

Da T_2 für gleiche Zeitintervalle beobachtet ist, so wird die vorige, erste Annäherung für $\partial T_2 / \partial t$ erhalten, indem eine Parabel durch drei aufeinander folgende Punkte gelegt wird

Digitized by Google

und ihre Neigung in dem mittleren Punkte bestimmt. Um eine *zweite* Annäherung zu bekommen, hat man eine Curve durch fünf aufeinander folgende Beobachtungspunkte zu legen und wieder $\partial T_2/\partial t$ für den mittleren Punkt zu bestimmen.

Wird zu diesem Zwecke

$$T_2 = a + bt + ct^2 + dt^3 + et^4$$

gesetzt, so wird für $t = 0$ $(\partial T_2/\partial t) = b$; lässt man t_1 eines der gleichen Zeitintervalle sein, so wird für

$$\begin{aligned}
t &= 2t_1 & T_2^{(4)} &= a + 2bt_1 + 4ct_1^2 + 8et_1^3,\\
t &= t_1 & T_2^{(3)} &= a + bt_1 + ct_1^2 + et_1^3,\\
t &= -t_1 & T_2^{(2)} &= a - bt_1 + ct_1^2 - et_1^3,\\
t &= -2t_2 & T_2^{(1)} &= a - 2bt_1 + 4ct_1^2 - 8et_1^3.
\end{aligned}$$

Hieraus folgt aber

$$b = \frac{8(T_2^{(3)} - T_2^{(2)}) - (T_2^{(4)} - T_2^{(1)})}{12t_1}.$$

In der folgenden Tab. III ist eine Beobachtungsreihe vollständig dargestellt. Es bedeutet in ihr t die Zeit, T_2 die corrigirte Temperatur des Wassers in A_2, T_1 in A_1 und T_u die Temperatur der umgebenden Luft. $(\partial T_2/\partial t)_1$ ist die erste Annäherung von $\partial T_2/\partial t$ und $(\partial T_2/\partial t)_2$ die zweite. Man erhält W_0 durch Anwendung von Gleichung (1a), indem man $(\partial T_2/\partial t)_2$ mit dem Wasserwerth des mit heissem Wasser gefüllten Calorimeters, hier 387,5, multiplicirt. Für die benutzte Rührergeschwindigkeit war $W_4 = 4{,}1$ g-Cal./min. Man berechnet W_2 mit Hülfe der Gleichung (5) durch Einsetzen der Werthe von β, γ und $T - T_u$. Aus Gleichung (1) bekommt man dann

$$W_0 + W_4 - W_2 = W_1 + W_3.$$

Die Zahlen der Columne $W_1 + W_3$ sind in dieser Weise berechnet; aus ihnen folgt $\alpha + \xi$ durch Division mit $T_2 - T_1$ nach Gleichung (7).

Die hier gegebenen Messungen beziehen sich auf eine Compoundplatte, welche aus drei zusammengekitteten Glasplatten (Nr. 2, 3, 4 der weiter benutzten Bezeichnung) gemacht war.

Digitized by Google

Tabelle III.

t	T_2	T_1	T_u	T_2-T_u	T_2-T_1	$\left(\frac{\partial T_2}{\partial t}\right)_1$	$\left(\frac{\partial T_2}{\partial t}\right)_2$	W_0	W_0+W_4	W_2	W_1+W_3	$\alpha+\xi$
$10^h\ 23^m$	43,08											
26	39,97					$-0,972$						
29	37,25	9,77	16,95	20,30	27,48	$-0,863$	$-0,859$	332,9	337,0	55,4	281,6	10,2
32	34,79	9,76	16,70	18,09	25,03	$-0,777$	$-0,776$	300,7	304,8	48,2	256,6	10,2
35	32,59	9,75	16,95	15,64	22,84	$-0,698$	$-0,696$	269,7	278,8	40,5	233,3	10,2
38	30,60	9,75	17,02	13,58	20,85	$-0,628$	$-0,627$	243,0	247,1	34,2	212,9	10,0
41	28,82	9,75	17,09	11,73	19,07	$-0,562$	$-0,561$	217,4	221,5	29,1	192,4	10,1
44	27,23	9,75	16,95	10,28	17,48	$-0,512$	$-0,512$	198,4	202,5	24,9	177,6	10,1
47	25,75	9,75	17,10	8,65	16,00	$-0,463$	$-0,463$	179,4	183,5	20,6	162,9	10,2
50	24,45					$-0,417$						
53	23,25											
											Mittel	10,1

Eine Reihe von solchen Versuchen für dieselbe Glasplatte mit verschiedenen Kaltwassergeschwindigkeiten ergab eine bedeutende Abhängigkeit des Resultates von letzterer. Um diese Geschwindigkeit zu bestimmen, schaltete ich eine Wasseruhr in die Zuleitung ein und bestimmte dadurch die Quantität des während eines Versuches durch den Apparat fliessenden Wassers.

Tab. IV zeigt, wie gross die erwähnte Abhängigkeit war. Diese Versuche wurden mit einer Spiegelglasplatte, die später als Nr. 1 bezeichnet ist, von einer Dicke $l = 0{,}3265$ cm angestellt. Die Geschwindigkeit V ist in Cubikcentimetern pro Minute gegeben. Die unter $\alpha + \xi$ gegebenen Werthe sind Mittelwerthe, die wie in Tab. III gefunden waren.

Gemäss den Resultaten dieser Beobachtungen darf man den Werth von $\alpha + \xi$ als linear mit V betrachten.

Tabelle IV.

Platte Nr. 1.

V	$\alpha + \xi$	V	$\alpha + \xi$
3600	27,92	4800	29,09
3800	27,94	4900	29,24
3900	28,27	5100	28,96
4300	28,37	5400	29,14
4600	28,48	5400	29,11

Digitized by Google

Die Zahlen aus Tab. IV stellen sich dar durch die Formel

$$\alpha + \xi = 28{,}96 + (V - 5000)\,0{,}00073,$$

wo der Werth 28,96 für $V = 5000$ einen wahrscheinlichen Fehler $= \pm 0{,}038$ besitzt.

Alle folgende Beobachtungen sind, wie die vorstehenden, auf den Werth $V = 5000$ reducirt.

V. Definitive Beobachtungen.

Für die absoluten Bestimmungen wurden vier Spiegelglasplatten Nr. 1—4 einzeln und in Combinationen zu zwei und drei benutzt. Platte Nr. 1, deren Constanten im vorigen Paragraph gegeben sind, wurde später für die Relativbestimmungen gebraucht. Um dickere Platten zu bekommen, wurden zuerst Platten Nr. 2 und Nr. 3 mit Canadabalsam zusammengekittet und in dieser Weise untersucht; nachher wurden Platten 2, 3 und 4 in derselben Weise zusammengefügt und beobachtet. Um den Einfluss der Balsamschicht zu eliminiren, wurden Beobachtungen mit denselben Plattencombinationen angestellt, nachdem sie mit Balsamschichten von anderen Dicken l_0 zusammengekittet waren.

Auch hier beschränke ich mich auf die Mittheilung der Endresultate, die in Tab. V zusammengestellt sind. l ist, wie

Tabelle V.

Platte	l cm	l_0 cm	$\alpha + \xi$	ξ	α	beob. $\frac{Q}{\alpha}$	ber. $\frac{Q}{\alpha}$
1	0,3265		28,96	0,91	28,05	2,704	2,703
2	0,3216		29,43[1])	0,91	28,52	2,660	2,670
3	0,3320		28,51	0,91	27,60	2,749	2,740
4	0,3105		30,48	0,92	29,56	2,566	2,595
$(2+3)_1$	0,6536	0,00399	15,42	0,73	14,69	5,164	5,191
$(2+3)_2$	0,6536	0,00649	14,86	0,72	14,14	5,365	5,367
$(2+3+4)_1$	0,9641	0,01411	10,21	0,64	9,57	7,927	7,972
$(2+3+4)_2$	0,9641	0,00590	10,84	0,65	10,19	7,445	7,426

1) Bezüglich der Geschwindigkeit V aus den Beobachtungen mit Hülfe der Gleichung für Platte 1 extrapolirt, und deshalb von der Berechnung ausgeschlossen.

Digitized by Google

früher, die Dicke des Glases, l_0 die Dicke der Balsamschicht. Die Correction ξ ist berechnet aus Gleichung (6a), indem $k = 0{,}0025$, $k' = 0{,}00038$ (nach Lees[1]), $b = 0{,}78$ cm und $R = 4{,}9$ cm gesetzt ist. Q ist gleich 75,86 cm²; durch Division in diesen Werth erhält man Q/α (beob.)

In den Fällen, wo einfache Glasplatten benutzt sind, kann man diese Werthe von Q/α direct in Gleichung (4) einsetzen, in den anderen, wo der Balsam anwesend ist, sind diese Gleichungen dagegen etwas zu ändern. Ist k_0 die Leitfähigkeit des Balsams und l_0 die Dicke der Schicht, so wird die Formel nun lauten

$$\frac{Q}{\alpha} = \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} + \frac{l}{k} + \frac{l_0}{k_0}. \tag{4a}$$

Wird jetzt

$$\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} = x, \quad \frac{1}{k} = y \quad \text{und} \quad \frac{1}{k_0} = z$$

gesetzt, so bekommt man aus diesen Beobachtungen folgende sieben Gleichungen zwischen den drei Unbekanten x, y, z:

$2{,}704 = x + 0{,}3265\, y$	$p = 190$
$2{,}749 = x + 0{,}3320\, y$	190
$2{,}566 = x + 0{,}3105\, y$	110
$5{,}164 = x + 0{,}6536\, y + 0{,}00399\, z$	170
$5{,}365 = x + 0{,}6536\, y + 0{,}00649\, z$	340
$7{,}445 = x + 0{,}9641\, y + 0{,}00590\, z$	70
$7{,}927 = x + 0{,}9641\, y + 0{,}01411\, z$	60

Jeder Gleichung wurde ein Gewicht, $p = 1/\varepsilon^2$ gegeben, wo ε der mittlere Fehler der Beobachtung war. Aus diesen Gleichungen ergiebt sich:

$$x = \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} = 0{,}485, \quad y = \frac{1}{k} = 6{,}793, \quad z = \frac{1}{k_0} = 66{,}6.$$

Setzt man diese Werthe in die obigen Gleichungen (4) bez. (4a) ein und berechnet Q/α, so erhält man die Zahlen, die in der letzten Columne von Tab. V, unter Q/α (ber.), gegeben sind.

Reducirt man die Werthe von k, k_0 und h_1 auf die *Secunde* als Zeiteinheit, so findet man

$$k = 0{,}002454, \quad k_0 = 0{,}000250,$$

$$\frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} = 29{,}10.$$

1) H. Lees, l. c.

Digitized by Google

Der Werth für k_0 (Canadabalsam) stimmt sehr gut mit dem, welchen Wachsmuth[1]) gefunden hat.

Er giebt $k_0 = 0{,}0155$, wobei die Minute als Zeiteinheit benutzt ist. Auf die Secunde reducirt wird nach seinen Messungen $k_0 = 0{,}000258$. Die Uebereinstimmung kann nur als zufällig angesehen werden, weil die Balsamschichten sehr dünn waren und auch die Differenzen der Beobachtungen, worauf die Bestimmung beruht, sehr klein sind.

VI. Relative Messungen; Theorie und Messungsmethode.

Nachdem, wie oben beschrieben, der absolute Werth der thermischen Leitfähigkeit für *eine* Glassorte festgestellt war, sollten die Leitfähigkeiten der anderen Glasarten durch eine Vergleichungsmethode ermittelt werden. Hierzu wurde die Voigt'sche[2]) Isothermenmethode benutzt. Die Theorie derselben ist in Kürze folgende.

Betrachtet man eine Wärmeströmung durch die Grenze zwischen zwei Medien (1) und (2), und bezeichnet man mit $\overline{T}_1$ und $\overline{T}_2$ die Temperaturen an der Grenze in den bezüglichen Medien, dann wird

$$\overline{T}_1 = \overline{T}_2 \text{ und } k_1 \frac{\partial \overline{T}_1}{\partial n} = k_2 \frac{\partial \overline{T}_2}{\partial n}.$$

k_h ist hier die Leitfähigkeit des Körpers (h) und n die in beliebigem Sinne positiv gerechnete Normale auf der Grenzfläche. Schneidet die Grenzfläche die äussere Begrenzung des körperlichen Systems normal, so bilden das Element ds der Grenzcurve s, und dasjenige dn der Normale n zwei in der Tangentinebene normal zu einander gelegene Richtungen. Man kann für die obigen Gleichungen dann schreiben:

$$\frac{\partial \overline{T}_1}{\partial s} = \frac{\partial \overline{T}_2}{\partial s} \text{ und } k_1 \frac{\partial \overline{T}_1}{\partial n} = k_2 \frac{\partial \overline{T}_2}{\partial n}.$$

Ist φ_h der Winkel zwischen s und der Isotherme auf der Oberfläche des Körpers (h), so erhält man durch Division

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\operatorname{tg} \varphi_1}{\operatorname{tg} \varphi_2}. \tag{8}$$

1) R. Wachsmuth, l. c.
2) W. Voigt, Wied. Ann. 64. p. 95. 1898.

Digitized by Google

Man braucht daher nur φ_1 und φ_2 zu messen, um die relative Leitfähigkeit von (1) gegen (2) zu erhalten.

Um diese Messungen bequem auszuführen, benutzte ich, ebenso wie Voigt, Doppelplatten der zu vergleichenden Glassorten. Diese Platten waren von quadratischer Form bei 2 bis 4 qcm Fläche und die Grenzfläche zwischen den beiden Gläsern bildete die Diagonale. Ich erwärmte die Platte auf einem Wasserbad und überzog sie mit einer sehr dünnen Schicht Schellack. Diese Schicht wurde so dünn gemacht, dass man kaum die Newton'schen Farben sehen konnte. Die Platte wurde dann mit einer geschmolzenen Mischung von Elaidinsäure und Wachs überzogen. Der Schellacküberzug bewirkte, dass die Säuremischung das Glas leichter benetzte.

Sobald die Platte überzogen war, legte ich sie auf ein grosses Stück Metall, um durch die schnelle Abkühlung die bei der Erstarrung sich bildenden Krystallindividuen sehr klein werden zu lassen. Zur Herstellung der Isothermen wurde die völlig abgekühlte Platte mit einer Seitenfläche gegen einen auf 60—80° erwärmten Kupferklotz gedrückt (weiterhin kurz „Hitzkörper" genannt); da die Mischung in der Nähe von 45° schmilzt, so trat hierbei eine fortschreitende Schmelzung des Ueberzuges ein. Nachdem diese Schmelzung sich ungefähr 4 mm weit fortgepflanzt hatte, nahm ich die Platte vom Hitzkörper fort und liess sie langsam abkühlen. Dadurch wurden die neuen Krystalle in dem Ueberzug grösser, als die früheren, und die zuvor erhaltene Schmelzlinie erschien ganz scharf gezeichnet.

Ich maass dann die Winkel φ_h zwischen den Schmelzcurven und der Grenze zwischen den beiden Medien und berechnete aus ihnen nach Gleichung (8) das Leitfähigkeitsverhältniss der beiden Theile der benutzten Doppelplatte.

Die 25 Glasarten, die nach dieser Methode beobachtet sind, verdanke ich Hrn. J. Schott in Jena. Sie sind weiterhin mit denselben fortlaufenden Nummern bezeichnet, die Winkelmann und Schott[1]) in ihren Arbeiten über andere Eigenschaften des Glases benutzt haben.

---

1) A. Winkelmann u. O. Schott, Wied. Ann. **51.** p. 697—731. 1894; A. Winkelmann, Wied. Ann. **61.** p. 103. 1897.

Digitized by Google

Ein Stück jeder Glasart wurde mit einem aus Platte 1 geschnittenen Stück des Spiegelglases combinirt, dessen absolute Leitfähigkeit früher bestimmt worden ist und das weiterhin mit der Ordnungszahl 0 versehen werden soll. Die Bestimmung der relativen Leitfähigkeiten k_h/k_0 der neuen Gläser gegen Spiegelglas gab dann die Möglichkeit, auch deren absolute Werthe k_h abzuleiten. Um eine Controle zu haben, wurde ausserdem jede der 25 Glasarten mit einer anderen zu einer Doppelplatte combinirt und die so erhaltene Messung mit dem Werth verglichen, der sich aus dem Verhältniss der Leitfähigkeiten jeder der beiden Platten zu der des Spiegelglases berechnen liess.

Die Herstellung aller dieser Präparate hat die Firma Steeg & Reuter in Bad Homburg ausgeführt.

Um die Winkel zwischen den Isothermen und der Grenze zu messen, diente ein Nörremberg'scher Polarisationsapparat, nachdem der Analysator durch ein kleines Fernrohr ersetzt worden war, dessen Fadenkreuz sich ziemlich genau in der Drehungsaxe befand. Die zu beobachtende Platte wurde auf den Tisch des Apparates gelegt und von unten mit Hülfe eines kleinen Spiegels beleuchtet. In den Fällen, wo die Wärme von einem gutleitenden Körper nach einem schlechtleitenden floss, war die Einstellung sehr leicht, weil dann die Schmelzcurven nahezu geradlinig waren. Der mittlere Fehler einer solchen Beobachtung betrug ungefähr 10'. Ein Fehler von dieser Grösse in der Nähe von 45° wird einen Fehler in dem Resultate von etwa 0,7 Proc. hervorbringen. Wenn die Wärme in der entgegengesetzten Richtung floss, waren die Messungen wegen der krummen Form der Isothermen etwas schwieriger, aber nach einiger Uebung gelang es, sie fast ebenso genau wie die anderen auszuführen.

Die ersten Messungen wurden immer so gemacht, dass die Wärme von dem gutleitenden nach dem schlechtleitenden Glas floss, aber in einigen Doppelplatten waren die beiden Glasarten einander so nahe gleich, dass man in beiden Richtungen erwärmen musste. Dabei zeigte sich ein merkwürdiger Unterschied. Die in beiden Richtungen vorgenommenen Messungen waren nie einander völlig gleich, sondern zeigten einen Unterschied selbst bis über 10 Proc. und zwar in der Weise, dass

Digitized by Google

die von dem gut- nach dem schlechtleitenden Körper vorgenommenen Messungen immer kleiner waren, als die in entgegengesetzter Richtung angestellten. Wenn man ferner eine Serie von Doppelplatten, die aus denselben drei Gläsern gemacht waren, untersuchte, und die Messungen alle in derselben Richtung vornahm, so stimmten die Beobachtungen im allgemeinen nicht untereinander überein, d. h. maass man k_1/k_2, k_2/k_3 und k_1/k_3 und berechnete dann k_1/k_3 aus den beiden ersten Beobachtungen, so wurden die beobachteten und berechneten Werthe nicht einander gleich. Die letzte Bemerkung ist übrigens nicht ganz allgemein gültig, weil in einigen Fällen sich die Uebereinstimmung als sehr gut erwies. Ich fand z. B. bei Combination mit Spiegelglas für die Glassorte 33, von dem Spiegelglas aus erwärmt, $k_{33}/k_0 = 0{,}701$, ebenso für Glassorte 92, von 92 aus erwärmt $k_{92}/k_0 = 1{,}103$, hieraus berechnet sich $k_{33}/k_{92} = 0{,}635$. Bei der Combination von 33 mit 92 beobachtete ich, indem ich von 92 nach 33 erwärmte, $k_{33}/k_{92} = 0{,}631$. Die Messungen, die Voigt[1]) in seiner Beschreihung der Methode giebt, stimmen ähnlich, aber diese Fälle sind die einzigen, die eine besonders gute Uebereinstimmung ergaben. Um dagegen auch zu zeigen, wie *schlecht* gelegentlich die so gewonnenen Messungen sein können, seien die an den Gläsern 21 und 91 beim Erwärmen durch den besseren Leiter erhaltenen Zahlen mitgetheilt. Ich fand $k_{21}/k_0 = 0{,}802$ und $k_{91}/k_0 = 0{,}903$. Hieraus berechnete sich $k_{21}/k_{91} = 0{,}888$, aber ich beobachtete $k_{21}/k_{91} = 0{,}798$.

Es wurde zunächst versucht, ob es nicht möglich wäre, diese Unterschiede durch Anwendung experimenteller Kunstgriffe zu verkleinern. Insbesondere wurden zu dem Zwecke die Natur der Kittmasse, die Menge des Ueberzuges, die Temperatur und die Dicke der Präparate, schliesslich auch die Temperatur der umgebenden Luft variirte. Aber ein irgend wesentlicher Einfluss dieser Veränderungen war, wie dies in der Dissertation ausführlich dargelegt ist, nicht wahrnehmbar.

Es blieb sonach nur übrig, die gefundenen Differenzen durch die Hülfsmittel der Theorie unschädlich zu machen.

Die fraglichen Differenzen lassen sich *erklären*, indem

1) W. Voigt, l. c.

Digitized by Google

man annimmt, es finde ein Temperatursprung auf der Grenze zwischen den beiden Theilen der Doppelplatten statt, und zwar in der Richtung, dass die Temperatur auf der Seite, von welcher aus die Wärme durch die Grenze fliesst, höher ist, als auf der anderen. Ein solcher Sprung würde vorkommen, wenn zwischen den beiden Glasstücken irgend eine Flüssigkeit vorhanden wäre, und es ist möglich, dass die Luftbläschen, die immer und besonders in der Nähe der Oberfläche in der Kittmasse vorhanden waren, die Ursache hiervon bilden.

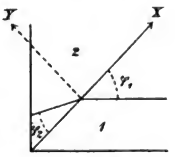


Fig. 3.

Wenn eine solche Temperaturdifferenz vorhanden ist, kann man den Wärmefluss durch die Grenze proportional mit dieser Differenz setzen. Erwärmt man von (1) nach (2) und wählt die Coordinaten x, y, wie in Fig. 3 skizzirt, so wird

$$-k_1 \frac{\partial T_1}{\partial y} = h(T_1 - T_2) = -k_2 \frac{d T_2}{\partial y}.$$

Hieraus folgt

$$\frac{\partial T_1}{\partial x} = \frac{\partial T_2}{\partial x} - \frac{k_1}{h} \frac{\partial^2 T_1}{\partial x \partial y},$$

und da

$$k_1 \frac{\partial T_1}{\partial y} = k_2 \frac{\partial T_2}{\partial y}$$

ist, so wird

$$\frac{1}{k_1} \frac{\frac{\partial T_1}{\partial x}}{\frac{\partial T_1}{\partial y}} = \frac{1}{k_2} \frac{\frac{\partial T_2}{\partial x}}{\frac{\partial T_2}{\partial y}} - \frac{k_1}{h} \frac{\frac{\partial^2 T_1}{\partial x \partial y}}{k_2 \frac{\partial T_2}{\partial y}},$$

und weil gilt

$$\operatorname{tg} \varphi_h = \frac{\frac{\partial T_h}{\partial x}}{\frac{\partial T_h}{\partial y}} \quad \text{und} \quad k_2 \frac{\partial T_2}{\partial y} = k_1 \frac{\partial T_1}{\partial y},$$

so kann man auch schreiben

$$\frac{\operatorname{tg} \varphi_1}{k_1} = \frac{\operatorname{tg} \varphi_2}{k_2} - \frac{1}{h} \frac{\frac{\partial^2 T_1}{\partial x \partial y}}{\frac{\partial T_1}{\partial y}}. \tag{9}$$

φ_1 und φ_2 sind dabei wie früher die Winkel zwischen der Grenze und den Isothermen auf den bezüglichen Medien.

Digitized by Google

Wenn von 2 nach 1 erwärmt wird, so werden die Isothermen wie in Fig. 4 aussehen. Wählt man die Coordinaten x', y', wie in Fig. 4 gezeigt ist, so gilt

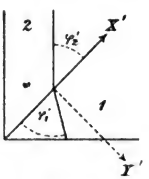


Fig. 4.

$$k_1 \frac{\partial T_1}{\partial y'} = h'(\overline{T}_1 - \overline{T}_2') = k_2 \frac{\partial T_2'}{\partial y'}$$

und auch

$$\frac{\partial T_1'}{\partial x'} = \frac{\partial T_2'}{\partial x'} + \frac{k_2}{h'} \frac{\partial^2 T_2'}{\partial x' \partial y'}.$$

Hieraus folgt genau wie vorher

$$\text{(10)} \qquad \frac{\operatorname{tg} \varphi_1'}{k_1} = \frac{\operatorname{tg} \varphi_2'}{k_2} + \frac{1}{h'} \frac{\dfrac{\partial^2 T_2'}{\partial x' \partial y'}}{\dfrac{\partial T_2'}{\partial y'}}.$$

Die Beobachtungen wurden so nahe wie möglich immer an demselben Punkte auf der Grenze ausgeführt. Man kann daher $h = h'$ setzen. Da ferner die Isothermen immer für dieselbe Temperatur beobachtet wurden, und da der Hitzkörper immer ungefähr dieselbe Temperatur besass, so erscheint es zulässig, in dem Correctionsglied die Temperaturvertheilung im Körper 1 im ersten Falle gleich der Vertheilung im Körper 2 im zweiten Falle anzunehmen, d. h. zu setzen:

$$\frac{\dfrac{\partial^2 T_1}{\partial x \partial y}}{\dfrac{\partial T_1}{\partial y}} = \frac{\dfrac{\partial^2 T_2'}{\partial x' \partial y'}}{\dfrac{\partial T_2'}{\partial y'}}.$$

Macht man diese Annahme, so folgt aus Gleichung (9) und (10)

$$\frac{1}{k_1}(\operatorname{tg} \varphi_1 + \operatorname{tg} \varphi_1') = \frac{1}{k_2}(\operatorname{tg} \varphi_2 + \operatorname{tg} \varphi_2'),$$

oder

$$\text{(11)} \qquad \frac{k_1}{k_2} = \frac{\operatorname{tg} \varphi_1 + \operatorname{tg} \varphi_1'}{\operatorname{tg} \varphi_2 + \operatorname{tg} \varphi_2'}.$$

Die nach dieser Formel berechneten Resultate stimmen, wie sich weiter unten zeigen wird, sehr gut überein.

VII. Beobachtungen.

Bei den im Folgenden zusammengestellten Beobachtungen war gemäss dem am Schluss des vorigen Paragraphen Ge-

Digitized by Google

sagten Sorge getragen, dass die Schmelzcurven immer an nahe derselben Stelle einer jeden Doppelplatte entstanden und dass die Temperatur des Hitzkörpers nicht erheblich variirte.

Die Messungen wurden immer an Curvensystemen der Art, wie sie in der Fig. 5 angedeutet sind, ausgeführt und dadurch die Leitfähigkeitsverhältnisse in zwei Stellen (a, c) und (b, d) der Grenze gefunden. Die Winkelmessungen in a wurden mit denen in c nach Formel (11) combinirt, um k_1/k_2 zu berechnen, ebenso die in b mit denen in d. Im allgemeinen wurden vier Beobachtungen in jeder Richtung gemacht und von ihnen der Mittelwerth genommen.

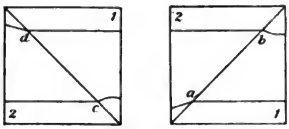


Fig. 5.

Eine Messung mit der Doppelplatte 23 — 0 ergab so z. B. folgendes:

$$\varphi_{23} = 44^0\,43' \qquad \varphi_0 = 47^0\,4'$$
$$\varphi'_{23} = 39^0\,20' \qquad \varphi'_0 = 47^0\,17'.$$

φ_{23} ist der Winkel zwischen Isotherme und Grenze in Glas 23, und φ_0 ist der in dem Spiegelglas. Hieraus ist

$$\frac{k_{23}}{k_0} = \frac{\operatorname{tg} 44^0\,23' + \operatorname{tg} 39^0\,20'}{\operatorname{tg} 47^0\,4' + \operatorname{tg} 47^0\,17'} = 0{,}839.$$

Andere ähnliche Messungen ergaben für k_{23}/k_0 0,831, 0,829 und 0,827 oder im Mittel $0{,}831_3$ mit einem wahrscheinlichen Fehler $= \pm 0{,}0017$.

Die entsprechenden Beobachtungen mit der Doppelplatte 25 — 0 ergaben

$$k_{25}/k_0 = 1{,}000_6 \pm 0{,}0025,$$

während die Doppelplatte 23 — 25 lieferte

$$k_{23}/k_{25} = 0{,}831_9 \pm 0{,}0057.$$

Wenn man aus den beiden ersten Beobachtungen k_{23}/k_{25} berechnet, so erhält man

$$k_{23}/k_{25} = 0{,}830_8$$

in sehr guter Uebereinstimmung mit dem beobachteten Werth.

Um die drei obigen Messungen zu combiniren, habe ich

Digitized by Google

sie als gleich zuverlässig betrachtet und den Fehler gleichmässig unter sie vertheilt. Ich finde dann

$$k_{23}/k_0 = 0{,}8317, \quad k_{25}/k_0 = 1{,}0002, \quad k_{23}/k_{25} = 0{,}8315.$$

Tab. VI giebt die Mittelwerthe für alle Gläser. Die berechneten Zahlen erhält man aus den beobachteten, indem man die Fehler so, wie eben gesagt, vertheilt. Nur die fünf letzten Beobachtungen wurden mit kleinsten Quadraten combinirt, da hier fünf Gleichungen zwischen drei Unbekannten vorlagen. Der absolute Werth der k_h, der in der letzten Columne aufgeführt ist, ergiebt sich, indem man das berechnete Verhältniss k_h/k_0 mit dem Werth $k_0 = 0{,}002454$ multiplicirt.

Tabelle VI.

Platte	beob. k_h/k_0	ber. k_h/k_0	$k_h \times 10^3$	Platte	beob. k_h/k_0	ber. k_h/k_0	$k_h \times 10^3$
23 – 0	0,831	0,832	2,041	94 – 0	1,015	1,017	2,495
25 – 0	1,001	1,000	2,458	24 – 94	0,818	0,819	
23 – 25	0,831	0,832		26 – 0	0,816	0,816	2,003
31 – 0	0,737	0,741	1,819	29 – 0	0,982	0,981	2,407
87 – 0	1,062	1,056	2,591	26 – 29	0,833	0,832	
31 – 87	0,846	0,837		30 – 0	0,860	0,867	2,128
21 – 0	0,850	0,857	2,103	88 – 0	1,027	1,019	2,499
91 – 0	0,986	0,978	2,399	30 – 88	0,859	0,852	
21 – 91	0,884	0,877		32 – 0	0,811	0,822	2,016
27 – 0	0,807	0,805	1,974	38 – 0	1,008	0,995	2,442
89 – 0	0,971	0,973	2,387	32 – 38	0,836	0,826	
27 – 89	0,825	0,827		33 – 0	0,698	0,699	1,715
20 – 0	0,649	0,650	1,595	92 – 0	1,005	1,002	2,462
90 – 0	0,968	0,967	2,372	33 – 92	0,698	0,697	
20 – 90	0,673	0,672		19 – 0	1,111	1,105	2,712
22 – 0	0,780	0,785	1,927	28 – 0	0,915	0,925	2,269
93 – 0	0,898	0,904	2,222	28 – 19	0,846	0,837	
22 – 93	0,886	0,880		86 – 0	0,896	0,892	2,189
24 – 0	0,835	0,833	2,044	86 – 19	0,804	0,807	

VIII. Einfluss der Zusammensetzung.

Wir wollen nun die gefundenen thermischen Leitfähigkeiten der untersuchten 25 Glassorten durch eine Function der Zusammensetzung auszudrücken versuchen, wie Paalhorn[1])

1) O. Paalhorn, l. c.

Digitized by Google

dies mit seinen Zahlen und Winkelmann und Schott[1]) Gleiches für andere Eigenschaften gethan haben.

Besteht das Glas aus den Bestandtheilen 1, 2, 3, 4 etc. und sind a_1, a_2, a_3 ... die Gewichtsmengen der bezüglichen Bestandtheile, so ist die nächstliegende Annahme, zu setzen

$$k(a_1 + a_2 + a_3 + \ldots) = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + \ldots$$

Bei den von mir benutzten Gläsern waren 13 Hauptbestandtheile zu berücksichtigen; Mn_2O_3, das nie in grösseren Mengen als 0,2 Proc. vorkam, konnte ausser Betracht bleiben. Da ich 25 Gläser untersucht habe, so kann ich 25 Gleichungen zwischen diesen 13 Unbekannten x_h aufstellen.

Diese Gleichungen gelöst, geben folgende Werthe für die Unbekannten:

$x_h \cdot 10^3$	$x_h \cdot 10^3$	$x_h \cdot 10^3$
$MgO = 3{,}71_3$	$BaO = 1{,}25_9$	$Na_2O = 0{,}70_3$
$SiO_2 = 3{,}15_6$	$PbO = 1{,}24_0$	$K_2O = 0{,}59_8$
$Al_2O_3 = 2{,}58_9$	$ZnO = 1{,}20_5$	$Sb_2O_3 = 0{,}28_2$
$S_2O_5 = 2{,}34_1$	$CaO = 0{,}94_6$	$As_2O_5 = -13{,}1_7$
$B_2O_3 = 2{,}00_2$		

In Tab. VII ist die chemische Zusammensetzung, sowie der beobachtete und der nach der obigen Gleichung berechnete Werth der Leitungsfähigkeit angegeben. Die Differenz beider in Procenten des beobachteten Werthes ist gleichfalls verzeichnet. Die Zahlen in den Columnen unter den Namen der Bestandtheile bezeichnen die Gewichtsprocente, in denen letztere vertreten waren.

Die Uebereinstimmung ist eine ziemlich gute. Die grösste Abweichung ist im Falle des Glases 87, wo sie etwas mehr als 4 Proc. beträgt, aber im Durchschnitt finden sich Abweichungen um etwa 1,6 Proc., und in sechs Fällen noch weniger als 0,5 Proc.

Da die Bestandtheile MgO und As_2O_5 nur in sehr geringen Mengen vorkommen, sind die für sie berechneten Constanten mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Der negative Werth der Constante für As_2O_5 ist aber trotzdem sehr merkwürdig; er zeigt vor allen Dingen, dass die benutzte Formel keine physikalische Bedeutung hat und nur als Interpolations-

1) A. Winkelmann u. O. Schott, Wied. Ann. **51.** p. 697 u. 731. 1894; A. Winkelmann, Wied. Ann. **49.** p. 401. 1893; **61.** p. 103. 1897.

Digitized by Google

Tabelle VII.

Fortlauf. Nr.	SiO_2	B_2O_3	ZnO	PbO	MgO	Al_2O_3	As_2O_5	BaO	Na_2O	K_2O	CaO	P_2O_5	Mn_2O_3	Sb_2O_3	beob. $k \times 10^3$	ber. $k \times 10^3$	beob.-ber. in Proc.
19	71	14	—	—	—	5	—	—	10	—	—	—	—	—	2,71	2,72	±0
20	20	—	—	80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,60	1,62	−1
21	32,7	31	—	25	—	7	0,3	—	1	3	—	—	—	—	2,10	2,13	−1
22	—	69,1	—	—	—	18	0,2	4,7	8	—	—	—	—	—	1,93	1,94	−1
23	34,5	10,1	7,8	—	—	5	0,5	42	—	—	—	—	—	—	2,04	1,98	+3
24	44,2	—	—	47	—	—	0,2	—	0,5	8	—	—	0,1	—	2,04	2,00	+2
25	70,6	—	12,0	—	—	—	0,4	—	17	—	—	—	—	—	2,46	2,44	+1
26	41	—	—	51,7	—	—	0,2	—	—	7	—	—	0,1	—	2,00	1,95	+3
27	—	3	—	—	4	10	1,5	—	—	12	—	69,5	—	—	1,97	1,97	±0
28	64,6	2,7	2	—	—	—	0,4	10,2	5	15	—	—	0,1	—	2,27	2,32	−2
29	67,9	—	5,8	8,1	—	1	0,3	—	16,8	—	—	—	0,1	—	2,41	2,42	±0
30	58,7	—	—	—	—	—	0,3	—	—	33	8	—	—	—	2,13	2,09	+2
31	—	3	—	—	—	8	1,5	28	—	—	—	59,5	—	—	1,82	1,82	±0
32	54,8	—	17	—	—	—	0,2	—	—	28	—	—	—	—	2,02	2,08	−3
33	29,3	—	—	67,5	—	—	0,2	—	—	3	—	—	—	—	1,72	1,75	−2
38	67,3	2	7	—	—	2,5	—	—	14	—	7	—	0,2	—	2,44	2,48	−2
86	54,2	1,5	—	33	—	—	0,2	—	3	8	—	—	0,1	—	2,19	2,19	±0
87	68,2	10,0	2	—	—	—	0,2	—	10	9,5	—	—	0,1	—	2,59	2,48	+4
88	70,4	7,5	—	—	—	—	0,2	—	5,3	14,5	2	—	0,1	—	2,50	2,49	±0
89	69,0	2 5	—	—	—	—	0,5	—	4,0	16,0	8	—	0,1	—	2,39	2,36	+1
90	69,5	2,0	—	2,5	—	2,5	0,4	—	7,0	16,0	—	—	—	—	2,37	2,42	−2
91	74,6	—	—	—	—	—	0,3	—	9,0	11,0	5	—	0,1	—	2,40	2,49	−4
92	65,9	23,5	—	—	—	—	0,8	—	6,3	—	—	—	—	3,5	2,46	2,50	−2
93	53,5	20,0	—	—	—	—	—	—	—	6,5	—	—	—	20,0	2,22	2,18	+2
94	63,37	11,0	12,0	—	—	4,0	0,6	—	9,0	—	—	—	0,03	—	2,50	2,45	+2

Digitized by Google

formel zu betrachten ist. Man kommt zu demselben Schluss, wenn man die Constante für SiO_2 annimmt. Nach meinen Messungen würde seine thermische Leitfähigkeit den Werth haben:

$$k = 0{,}00316.$$

Lees[1]) hat einige Messungen an Quarz gemacht und giebt für die Richtung parallel zur Axe $k = 0.0299$, senkrecht dazu 0,0158, Werthe, die fünf bis zehn Mal so gross sind als die unseren.

Wie Tab. VII zeigt, hat SiO_2 den grössten Einfluss auf die Leitfähigkeit, und As_2O_5 ausgenommen, hat Sb_2O_3 den geringsten.

Sämmtliche von mir erhaltene Zahlenwerthe für k sind um 20—30 Proc. grösser als die, welche Paalhorn[2]) für dieselben Gläser angegeben hat. Er hat Messungen mit den Gläsern 19, 23 und 27 gemacht und folgende Werthe erhalten, die ich den von mir gefundenen gegenüberstelle.

Glas	k Paalhorn	k Focke
19	0,002267	0,00271
23	0,001610	0,00204
27	0,001409	0,00197

Ausserdem hat er auch Messungen mit Gläsern angestellt, deren Zusammensetzung sehr nahe mit der von den Gläsern 20, 22 und 25 übereinstimmt. Sie geben folgende Gegenüberstellung:

Glas	k Paalhorn	k Focke
20	0,001083	0,00160
22.	0,001445	0,00193
25	0,001932	0,00246

Diese grossen Differenzen sind theilweise dadurch zu erklären, dass, wie in der Einleitung gesagt wurde, die Paalhorn'sche Methode anscheinend immer zu kleine Werthe geben muss. Es ist aber zu bemerken, dass die Unterschiede gegenüber den von mir erhaltenen Zahlen nicht nur in den absoluten Werthen vorkommen. Wenn man das Verhältniss k_{19}/k_{27} berechnet, so findet man nach Paalhorn 1,61, während meine Messungen 1,37 ergeben.

1) H. Lees, l. c.
2) O. Paalhorn, l. c.

Digitized by Google

Die Zahlenwerthe von Lees[1]) stimmen dagegen sehr gut mit den meinigen überein oder liegen wenigstens innerhalb der Grenzen meiner Beobachtungen.

Es findet sich z. B.

	k Lees	k Focke ber.
für Crownglas	0,00243	0,00240
„ Flintglas	0,00201	0,00205

Lees giebt allerdings die Zusammensetzung seiner Gläser nicht an; aber ein gewöhnliches Crownglas besteht nach Paalhorn[2]) aus

SiO_2 65,9 Proc. ZnO 2,0 Proc. Na_2O 5,0 Proc.
B_2O_3 2,5 „ BaO 9,6 „ K_2O 15,0 „

ein gewöhnliches Flintglas aus

SiO_2 45,1 Proc. K_2O 8 Proc.
Na_2O 0,5 „ PbO 46,4 „

Hieraus berechnen sich die obigen mit „Focke, ber." bezeichneten Werthe.

Venske[3]) fand mit einigen derselben Spiegelglasplatten, die hier für die absolute Bestimmung gebraucht wurden,

$$k = 0{,}00247.$$

Er hat aber nicht alle Correctionen, die hier angebracht sind, angewandt, und daher ist sein Werth etwas zu gross ausgefallen.

Oddone[4]) hat neulich die Venske'schen Versuche wiederholt und für Glas

$$k = 0{,}00245$$

gefunden. Die Zusammensetzung dieses Glases hat er nicht angegeben.

IX. Relation zwischen Wärmeleitfähigkeit und Lichtbrechungsindex.

Kundt[5]) bemerkt in seiner Arbeit über den Brechungsindex von Metallen, dass die von ihm gefundenen Zahlenwerthe in einem gewissen Zusammenhang mit der Wärme- und Electricitätsleitfähigkeit ständen, und zwar in der Weise, dass mit

1) H. Lees, l. c.
2) O. Paalhorn, l. c. p. 31.
3) O. Venske, l. c.
4) E. Oddone, Rendiconti della Reale Academia di Rome **6.** p. 286 bis 293. 1897.
5) A. Kundt, Wied. Ann. **34.** p. 486. 1888.

Digitized by Google

abnehmendem Brechungsindex die Wärme- und Electricitätsleitfähigkeit zunehmen.

Lees zeigte in der oben erwähnten Abhandlung, dass im allgemeinen sich dieses Verhalten bei durchsichtigen Krystallen nicht bestätigt. Da wir hier die Wärmeleitfähigkeit von 26 durchsichtigen isotropen Körpern gemessen haben, so scheint es also nicht ohne Interesse, auch die Brechungsindices zu bestimmen.

Die in Tab. VIII gegebenen Zahlen wurden mit einem Abbe'schen Refractometer für Natriumlicht gemessen.

Tabelle VIII.

Glas	$k \times 10^3$	n	Glas	$k \times 10^3$	n
19	2,71	1,4973	90	2,37	1,5018
87	2,59	1,5128	28	2,27	1,5183
88	2,50	1,5129	93	2,22	1,5160
94	2,50	1,5088	86	2,19	1,5708
92	2,46	1,4837	21	2,10	1,5459
25	2,46	1,5132	24	2,04	1,6162
0	2,45	1,5217	23	2,04	1,6067
38	2,44	1,5272	32	2,02	1,5274
29	2,41	1,5181	26	2,00	1,6450
91	2,40	1,5058	22	1,93	1,5080
89	2,39	1,5174	31	1,82	1,5602

Gläser 20, 33, 27 und 30 hatten zu grosse Brechungsindices, um sie mit diesem Apparat bestimmen zu können.

Die Beobachtungen zeigen, dass, obgleich im allgemeinen die schlechtesten Wärmeleiter die höchsten Brechungsindices besitzen und umgekehrt, doch kein regelmässiger Zuwachs der Brechungsindices mit abnehmenden Leitfähigkeiten zu constatiren ist.

Vorstehende Untersuchungen wurden im physikalischen Institut der Georg-Augusts-Universität zu Göttingen ausgeführt und spreche ich Hrn. Prof. Dr. Voigt für die gütige Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die mannichfache Unterstützung während der Ausführung derselben meinen herzlichen Dank aus.

(Eingegangen 22. October 1898.)

Digitized by Google

8. *Ueber die Wärmeleitung verschieden zusammengesetzter Gläser; von A. Winkelmann.*

1. Im Jahre 1894 hat Hr. O. Paalhorn die Wärmeleitungsfähigkeit einer Reihe von Gläsern bestimmt[1]) und die Resultate zu der chemischen Zusammensetzung der Gläser in Beziehung gesetzt. Die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung stieg im Maximum bis 13 Proc. und betrug im Mittel 3,9 Proc. Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die thermischen Widerstandscoefficienten[2]) wurden die von Paalhorn beobachteten Werthe mitgetheilt und nach einer Formel berechnet, die mit der von Paalhorn benutzten übereinstimmte; nur wurden einzelnen Coefficienten etwas andere Werthe beigelegt, wodurch die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung sich etwas vergrösserte.

Besteht das Glas aus den Bestandtheilen 1, 2, 3 . . . und gehen diese Bestandtheile mit den Gewichtsmengen $p_1, p_2, p_3 \ldots$ in das Glas ein, wo $p_1 + p_2 + p_3 + \ldots = 100$ ist, so wurde die Formel

$$(1) \qquad x = p_1 . x_1 + p_2 x_2 + p_3 x_3 + \ldots$$

zur Berechnung der Wärmeleitung benutzt, nachdem die Werthe $x_1, x_2, x_3 \ldots$ aus den Beobachtungen abgeleitet waren.

2. Es ist zu erwarten, dass man eine bessere Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung erzielen würde, wenn man die Zusammensetzung des Glases dem Volumen nach anstatt dem Gewichte nach in die Berechnung einführen könnte. Nun kennt man zwar die Volumina der einzelnen Bestandtheile des Glases nicht genau; indessen wurde

1) O. Paalhorn, Dissertation, Jena 1894. In dieser Arbeit wurde die relative Wärmeleitungsfähigkeit zweier Gläser zur Luft bestimmt; bei den übrigen 13 Gläsern wurde die relative Leitfähigkeit zu einem bereits bekannten Glase untersucht. Die Bemerkung des Hrn. W. Voigt, Wied. Ann. **64.** p. 96. 1898 über die von Paalhorn benutzte Methode ist deshalb nicht zutreffend.

2) A. Winkelmann u. Schott, Wied. Ann. **51.** p. 738. 1894.

Digitized by Google

schon in der oben genannten Arbeit[1]) gezeigt, dass sich das specifische Gewicht eines Glases aus den Bestandtheilen annähernd berechnen lässt. Mit Hülfe der dort gewonnenen Werthe für die specifischen Gewichte der Bestandtheile *im* Glase lässt sich deshalb auch die Zusammensetzung in Volumenprocenten berechnen, wenn dieselbe in Gewichtsprocenten bekannt ist.

3. Nimmt man an, dass die Volumina der einzelnen Bestandtheile des Glases v_1, v_2, v_3 . . . gegeben seien, und denkt man sich diese Volumina bei gleichem Querschnitt übereinander geschichtet, so lässt sich die Wärmeleitungsfähigkeit der Säule folgendermaassen berechnen.

Die 1. Schicht habe die Dicke d_1, die Wärmeleitungsfähigkeit x_1
„ 2. „ „ „ „ d_2, „ „ x_2
„ 3. „ „ „ „ d_3, „ „ x_3
„ 4. „ „ „ „ d_4, „ „ x_4.

Die Temperatur der obersten Schicht sei constant T, der untersten constant t. Es wird sich dann nach Herstellung des stationären Zustandes ein Wärmestrom ausbilden, der, wenn man von der Wärmeabgabe nach Aussen absieht, dadurch charakterisirt ist, dass durch jede Fläche in der Zeiteinheit die gleiche Wärmemenge hindurchgeht. Bezeichnet man die Temperaturen der einzelnen Grenzschichten (vgl. Figur) mit τ_1, τ_2, τ_3 . . . so hat man

$$(2)\quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{q(T-\tau_1)x_1}{d_1} = \frac{q(\tau_1-\tau_2)x_2}{d_2} = \frac{q(\tau_2-\tau_3)x_3}{d_3} = \ldots \\ &= \frac{q(T-t)K}{d_1+d_2+d_3+\ldots)}, \end{aligned} \right.$$

wenn mit q der Querschnitt und mit K die mittlere Leitfähigkeit der ganzen Säule bezeichnet wird. Da ferner

$$q \cdot d_1 = v_1; \quad q \cdot d_2 = v_2; \quad q \cdot (d_1 + d_2 + d_3 \ldots) = V = 100$$

1) A. Winkelmann u. Schott, Wied. Ann. **51.** p. 739. 1894.

Digitized by Google

ist, so erhält man aus (2)

$$\frac{1}{K} = \left(\frac{v_1}{\varkappa_1} + \frac{v_2}{\varkappa_2} + \ldots\right)\frac{1}{100}. \tag{3}$$

Diese Formel für die Leitfähigkeit giebt also eine einfache Beziehung des reciproken Werthes von K zu der Leitungsfähigkeit der einzelnen Bestandtheile und der volumprocentischen Zusammensetzung. Es ist zu bemerken, dass man zu der gleichen Formel gelangt, wenn man die Säule durch horizontale Schnitte in beliebig dünne Schichten zerschneidet und diese Schichten in beliebiger Reihenfolge aufeinander legt.

4. Die Grössen v_1, v_2 . . ., die in die Formel (3) eingehen, erhält man in folgender Weise. Sind die Gewichtsprocente der Bestandtheile p_1, p_2 . . . und bezeichnet man die specifischen Gewichte dieser Bestandtheile *im* Glase mit s_1, s_2 . . ., so hat der Bestandtheil 1

$$v_1 = \frac{\frac{p_1}{s_1} \cdot 100}{\frac{p_1}{s_1} + \frac{p_2}{s_2} + \ldots}$$

Volumenprocente.

Die Grössen s_1, s_2 . . . sind aus der citirten Arbeit p. 739 zu entnehmen, nämlich:

	s		s		s		s
PbO	9,6	Al_2O_3	4,1	CaO	3,3	P_2O_5	2,55
BaO	7,0	As_2O_5	4,1	K_2O	2,8	SiO_2	2,3
ZnO	5,9	MgO	3,8	Na_2O	2,6	B_2O_3	1,9

Die Grössen $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ . . . sind aus den Beobachtungen für K zu berechnen; hierbei ergiebt sich, dass die Werthe für MgO, CaO und P_2O_5 unsicher sind, da jeder dieser Bestandtheile nur einmal vorkommt. Man erhält für die reciproken Werthe der Leitfähigkeit der Bestandtheile:

	$\frac{1}{\varkappa \cdot 100}$		$\frac{1}{\varkappa \cdot 100}$		$\frac{1}{\varkappa \cdot 100}$		$\frac{1}{\varkappa \cdot 100}$
PbO	16,0	BaO	13,0	B_2O_3	6,6	SiO_2	3,4
ZnO	15,0	Na_2O	10,5	CaO	6,0	As_2O_5	3,0
K_2O	13,3	P_2O_5	6,7	MgO	5,0	Al_2O_3	2,5

Digitized by Google

Mit diesen Werthen sind nach Gleichung (3) die Leitfähigkeiten der Gläser berechnet, die von Paalhorn untersucht sind.

Die folgende Tabelle giebt die chemische Zusammensetzung in *Gewichts*procenten, sowie die beobachteten und berechneten Werthe der Leitungsfähigkeit, die letzte Columne Δ enthält die Werthe beob.-ber. in Procenten.

Tabelle 2.

Fortl. Nr.	SiO_2	B_2O_3	ZnO	PbO	MgO	Al_2O_3	As_2O_5	BaO	Na_2O	K_2O	CaO	P_2O_5	Leitfähigkeit . 10^3 = $K \cdot 10^3$ beob.	ber.	Δ
69	21	—	—	79	—	—	—	—	—	—	—	—	1,083	1,067	+ 1
70	51	—	12	—	—	—	—	5	—	32	—	—	1,304	1,361	− 4
71=27	—	3	—	—	4	10	1,5	—	—	12	—	69,5	1,409	1,408	0
72	45,1	—	—	46,4	—	—	—	—	0,5	8	—	—	1,433	1,495	− 4
73	—	68,8	—	—	—	18	—	5	8	—	—	—	1,445	1,524	− 5
74	4	54,5	12	11,5	—	14	—	—	—	4	—	—	1,470	1,416	+ 4
75=23	34,5	10,2	7,8	—	—	5	0,5	42	—	—	—	—	1,610	1,637	− 2
76	26,5	29	—	34	—	9	—	—	0,5	1	—	—	1,650	1,582	+ 4
77	65,9	2,5	2	—	—	—	—	9,6	5	15	—	—	1,832	1,764	+ 4
78	67,4	—	3,6	13	—	—	—	—	16	—	—	—	1,861	1,919	− 3
79	71	—	12	—	—	—	—	—	17	—	—	—	1,932	1,934	0
80=19=5	71	14	—	—	—	5	—	—	10	—	—	—	2,267	2,198	+ 3
81	67,9	—	5,8	8,0	—	1	0,3	—	16,8	—	—	—	1,940	1,930	+ 1
82	61,6	—	—	—	—	15	0,3	—	23,0	—	—	—	1,972	2,037	− 3
83	70,6	—	—	—	—	—	0,3	—	2,0	16	11	—	1,952	1,946	0

Die Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung ist hier viel kleiner, als nach der früheren Berechnung, wo die Differenz zweimal bis 10 Proc. anstieg, während hier als Maximum einmal 5 Proc. vorkommt.

5. Hr. W. Voigt[1]) hat nach einer sinnreichen neuen Methode die relative Leitfähigkeit dreier Gläser untersucht, deren Zusammensetzung in Gewichtsprocenten nach der Angabe des Hrn. Schott nahe folgende ist.

1) W. Voigt, Wied. Ann. **64.** p. 95. 1898.

Digitized by Google

Glas	SiO_2	B_2O_3	PbO	Al_2O_3	As_2O_5	Na_2O	K_2O
I	71	14	—	5	—	10	—
II	32,7	31	25	7	0,3	1	3
III	20	—	80	—	—	—	—

Glas I stimmt überein mit Nr. 80 obiger Tabelle.
Glas II „ „ „ „ 21
Glas III „ „ „ „ 20
} vgl. Wied. Ann. 51. p. 742. 1894.

Berechnet man aus Gleichung (3) die Leitungsfähigkeit, so erhält man:

Glas	I	II	III
$K \cdot 10^3$	2,198	1,643	1,046

Hiermit lassen sich die Leitungsverhältnisse, die von Voigt beobachtet wurden, berechnen:

	beobachtet von Voigt[1])	berechnet	beob. (Mittelwerth) − berechnet in %
$\frac{K_I}{K_{II}}$	1,367 und 1,382	1,338	+ 1
$\frac{K_{II}}{K_{III}}$	1,469 „ 1,418	1,571	− 9
$\frac{K_{III}}{K_I}$	0,491 „ 0,533	0,476	+ 7

Mit Rücksicht darauf, dass die Zusammensetzung der Gläser nicht ganz sicher gestellt war und dass die Formel (3) nach der Tabelle Differenzen bis zu 5 Proc. ergiebt, ist die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung genügend.

Jena, November 1898.

1) Voigt hat für jedes der drei untersuchten Gläserpaare zwei Beobachtungen mitgetheilt, deren Resultate oben einzeln angegeben sind.

(Eingegangen 14. November 1898.)

Digitized by Google

9. *Ueber die freien Schwingungen nur annähernd vollkommener kreisförmiger Platten; von J. Zenneck.*

Für die Anregung zu der Arbeit bin ich Hrn. Prof. Dr. F. Braun zu grossem Danke verpflichtet.

Der Ausgangspunkt ist der folgende: Bei der Theorie der Schwingungen kreisförmiger Platten wird gewöhnlich eine in jeder Beziehung vollkommene Platte vorausgesetzt, d. h. eine solche von überall gleicher Dicke und Dichte, genau kreisrunder Begrenzung und vollkommener elastischer Homogenität. Sind diese Voraussetzungen nicht in aller Strenge, aber doch annähernd erfüllt, so kann man die für die vollkommene Platte erhaltenen Ergebnisse dazu benutzen, um auch dann noch etwa nach dem von Lord Rayleigh[1]) angegebenen Verfahren die Schwingungsform annähernd zu bestimmen.

Dabei stösst man aber auf eine eigenthümliche Schwierigkeit. Bei der vollkommenen Platte ist die Lage der radialen Knotenlinien schon aus Symmetriegründen willkürlich bez. nur von der Art, wie die Schwingung erregt wurde, abhängig. Der Einfluss einer etwa vorhandenen Inhomogenität oder Asymmetrie auf die Schwingungsform ergiebt sich aber ganz verschieden, je nachdem die Lage der radialen Knotenlinien bei der Rechnung angenommen wurde. Es erhebt sich also die Frage[2]): welche Lage der radialen Knotenlinien muss der

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (4) **46.** p. 337 und Theory of Sound. Vol. I. § 90. 1894.

2) Diese Frage hat schon Lord Rayleigh an den verschiedensten Stellen berührt [Theory of Sound § 198 (viereckige Membranen), § 208 (kreisrunde Membranen, bei welchen ein Punkt belastet ist), § 209 (nicht genau kreisrunde Membran), § 221 (kreisrunde Platten), Phil. Mag. (5) **29.** p. 2. 1890 (Glocken)]. Er hat sich stets dahin entschieden, dass die in diesem Falle in Betracht kommende Lage der radialen Knotenlinien diejenige sei, für welche der Einfluss der Asymmetrie oder Inhomogenität und damit die Schwingungszahl ein Maximum bez. ein Minimum wird. Lord Rayleigh hat auch in einem Falle (nicht genau kreisrunde Membran) unter dieser Voraussetzung gezeigt, dass es im allgemeinen zwei solcher Lagen der radialen Knotenlinien giebt, von denen die eine einem

Digitized by Google

Rechnung zu Grunde gelegt werden, damit man die Verhältnisse der *thatsächlich eintretenden* Schwingung erhält?[1]) Diese Frage ist insofern von allgemeinerem Interesse, als genau dieselbe Schwierigkeit bei den freien Schwingungen solcher axial symmetrischer Systeme auftritt, bei denen die Lage von Knotenlinien oder an Stelle davon die Schwingungsrichtung solange willkürlich bleibt, als die axiale Symmetrie des Systemes vollkommen ist, während die Willkürlichkeit verschwindet, sobald die axiale Symmetrie irgendwie gestört wird.

Zweck des folgenden ist, dieser Frage und anderen, welche damit im Zusammenhang stehen, nahe zu treten. Die angewandte Methode ist im wesentlichen diejenige, welche besonders Lord Rayleigh für die Behandlung von Schwingungsproblemen überhaupt ausgebildet hat. Die im Folgenden erhaltenen Ergebnisse gelten ohne weiteres auch für kreisförmige Membranen und lassen sich mit kleinen Aenderungen übertragen auf beliebige axial symmetrische Systeme der oben angegebenen Eigenschaft.

§ 1. Die allgemeinen Gleichungen.[2])

Die Polarcoordinaten eines Punktes der Platte bez. ihrer Mittelfläche seien ϱ und ϑ; der Mittelpunkt des Polarcoordinatensystemes sei willkürlich, falle aber, wenn die Platte genau kreisrund ist, mit dem Mittelpunkte der Platte zusammen. Bei der Deformation habe der Punkt ϱ, ϑ die senkrechte Entfernung ω von der Ebene der nicht deformirten Platte. Die allgemeinste Deformation der Platte, über welche vorerst keinerlei Voraussetzungen gemacht werden mögen, lässt sich jedenfalls darstellen in der Form:

$$\omega = \sum_{=1,2\ldots} C_n \,.\, R_n \,.\, \cos(n\vartheta - \alpha_n),$$

Maximum, die andere einem Minimum entspricht. Für die Voraussetzung aber, dass eine freie Schwingung nur in denjenigen Lagen möglich sei, für welche der Effect der Asymmetrie bez. Inhomogenität ein Maximum oder Minimum wird, kann ich einen Beweis nicht finden.

1) Dass bei der nicht vollkommenen Platte die Lage der radialen Knotenlinien nicht etwa auch willkürlich ist, zeigt das Experiment unmittelbar.

2) Vgl. Lord Rayleigh, Theory of Sound. Vol. I. cap. IV.

Digitized by Google

in welcher C_n und α_n Constante, R_n Functionen des Radius allein bedeuten. Die allgemeinste Schwingung der Platte kann dann wiedergegeben werden durch die Gleichung:

$$(1) \qquad \omega = \sum_n R_n (\varphi_n \,.\, \cos n\,\vartheta + \psi_n \sin n\,\vartheta),$$

wenn φ_n und ψ_n reine Functionen der Zeit bezeichnen.

Es sei ferner σ die Masse der Platte pro Flächeneinheit, r der Radiusvector der Punkte der Plattenperipherie. Für die *lebendige Kraft* T der schwingenden Platte gilt dann:

$$T = \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^r \sigma \left(\frac{\partial\,\omega}{\partial\,t}\right)^2 \varrho\, d\varrho\, d\vartheta,$$

wenn vorausgesetzt wird, dass die Amplitude der Schwingung sehr klein ist und demnach von der Componente der Schwingung längs der Plattenebene und von der Drehung der Plattenelemente abgesehen werden kann. Dabei ist zu beachten, dass r eine Function von ϑ ist, wenn die Platte nicht genau kreisrunde Gestalt besitzt. Setzt man den Werth von ω aus Gleichung (1) in die Gleichung für T ein und benutzt man die Abkürzungen:

$$(2) \quad \begin{cases} a_{nm} = \int_0^{2\pi} \int_0^r \sigma \,.\, R_n \,.\, R_m \,.\, \cos n\,\vartheta \cos m\,\vartheta\, \varrho\, d\varrho\, d\vartheta, \\ b_{nm} = \int_0^{2\pi} \int_0^r \sigma \,.\, R_n \,.\, R_m \,.\, \sin n\,\vartheta \sin m\,\vartheta\, \varrho\, d\varrho\, d\vartheta, \\ c_{nm} = \int_0^{2\pi} \int_0^r \sigma \,.\, R_n \,.\, R_m \,.\, \cos n\,\vartheta \sin m\,\vartheta\, \varrho\, d\varrho\, d\vartheta, \end{cases}$$

so gelangt man für J zu dem Ausdruck:

$$(3) \qquad T = \frac{1}{2} \sum_n \sum_m \{a_{nm} \varphi'_n \varphi'_m + 2\, c_{nm} \varphi'_n \psi'_m + b_{nm} \psi'_n \psi'_m\},$$

in welchem φ'_n bez. ψ'_n für $d\varphi_n / dt$ bez. $d\psi_n / dt$ steht.

Das *elastische Potential* V ist von derselben Form wie T: es ist, solange die Amplitude der Schwingung sehr klein ist,

Digitized by Google

eine homogene quadratische Function der φ und ψ mit constanten Coefficienten, also von der Form:

$$(4) \qquad V = \frac{1}{2} \sum_n \sum_m \{a_{nm} \varphi_n \varphi_m + 2 c_{nm} \varphi_n \psi_m + b_{nm} \psi_n \psi_m\}.$$

Die *Bewegungsgleichungen* für die frei schwingende Platte sind:

$$(5) \qquad \begin{cases} \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \varphi_n'}\right) + \frac{\partial V}{\partial \varphi_n} = 0 \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \psi_n'}\right) + \frac{\partial V}{\partial \psi_n} = 0 \quad \text{etc.} \end{cases}$$

Ihre particulären Lösungen lassen sich auf die Form bringen:

$$(6) \qquad \begin{cases} \varphi_1 = P_{11} \cdot \cos(p_1 t - \varepsilon_1); \ \ldots \ P_{1n} \cos(p_n t - \varepsilon_n) \ \ldots \\ \qquad Q_{11} \cdot \cos(q_1 t - \zeta_1); \ \ldots \ Q_{1n} \cos(q_n t - \zeta_n) \ \ldots \\ \varphi_2 = P_{21} \cdot \cos(p_1 t - \varepsilon_1); \ \ldots \ P_{2n} \cos(p_n t - \varepsilon_n) \ \ldots \\ \qquad Q_{21} \cdot \cos(q_1 t - \zeta_1); \ \ldots \ Q_{2n} \cos(q_n t - \zeta_n) \ \ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \psi_1 = \mathfrak{P}_{11} \cdot \cos(p_1 t - \varepsilon_1): \ \ldots \\ \qquad \mathfrak{Q}_{11} \cdot \cos(q_1 t - \zeta_1); \ \ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

In diesen Ausdrücken bezeichnen die Grössen P, $\mathfrak{P}$, Q, $\mathfrak{Q}$, p, q, ε und ζ unter den Bedingungen des vorliegenden Falles reelle Constante.

Um die Gleichungen für die *Partialschwingungen* der Platte zu erhalten, hat man die Ausdrücke der Gleichungen (6) in Gleichung (1) der Reihe nach einzusetzen. Es liefert dies Gleichungen der Art:

$$(7) \qquad \begin{cases} \omega = \cos(p_n t - \varepsilon_n) \cdot \sum_m \{P_{mn} \cdot R_m \cdot \cos m\vartheta + \mathfrak{P}_{mn} \cdot R_m \cdot \sin m\vartheta\} \\ \omega = \cos(q_n t - \zeta_n) \cdot \sum_m \{Q_{mn} \cdot R_m \cdot \cos m\vartheta + \mathfrak{Q}_{mn} \cdot R_m \cdot \sin m\vartheta\} \end{cases}$$

Für die Knotenlinien solcher Partialschwingungen folgen aus (7) die Gleichungen:

$$(8) \qquad \begin{cases} \sum_m R_m (P_{mn} \cos m\vartheta + \mathfrak{P}_{mn} \sin m\vartheta) = 0, \\ \sum_m R_m (Q_{mn} \cos m\vartheta + \mathfrak{Q}_{mn} \sin m\vartheta) = 0. \end{cases}$$

Digitized by Google

Da nun durch die Gleichungen (5) nicht nur die Grössen p und q, sondern auch die Verhältnisse

$$P_{1n} : \mathfrak{P}_{1n} : P_{2n} : \mathfrak{P}_{2n} : \ldots : P_{mn} : \mathfrak{P}_{mn} : \ldots$$

und:

$$Q_{1n} : \mathfrak{Q}_{1n} : Q_{2n} : \mathfrak{Q}_{2n} : \ldots : Q_{mn} : \mathfrak{Q}_{mn} : \ldots$$

im allgemeinen, d. h. wenn nicht specielle Fälle eintreten[1]), eindeutig bestimmt sind[2]), so folgt daraus im Einklang mit dem Ergebniss des Experimentes[3]), dass auch die Lage der Knotenlinien im allgemeinen durch die Constanten der Platte vollkommen bestimmt ist.

§ 2. Die Inhomogenität oder Assymmetrie der Platte sei nur sehr gering, im übrigen aber beliebig.

Aus dieser Annahme folgt für die Coefficienten von V u. T[4]) [§ 1, Gl. (3) u. (4)], dass

1. die Grössen c_{mn} und $\mathfrak{c}_{mn}$ ($m \gtrless n$) und die Grössen a_{mn}, b_{mn}, $\mathfrak{a}_{mn}$, $\mathfrak{b}_{mn}$ ($m \gtrless n$) im Vergleich zu a_{nn}, b_{nn}, $\mathfrak{a}_{nn}$, $\mathfrak{b}_{nn}$ sehr klein und

2. einerseits a_{nn} und b_{nn}, andererseits $\mathfrak{a}_{nn}$ u. $\mathfrak{b}_{nn}$ nahezu gleich werden.

a) Die Determinante Δ, welche zur Bestimmung sowohl der p und q, als auch der P, Q, $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{Q}$, bez. ihrer Verhältnisse dient, hat die Form [vgl. § 1, Gl. (5)]:

$$\Delta = \begin{vmatrix} -a_{11}p^2+\mathfrak{a}_{11} & -c_{11}p^2+\mathfrak{c}_{11} & -a_{12}p^2+\mathfrak{a}_{12} & -c_{12}p^2+\mathfrak{c}_{12} & \ldots \\ -c_{11}p^2+\mathfrak{c}_{11} & -b_{11}p^2+\mathfrak{b}_{11} & -c_{21}p^2+\mathfrak{c}_{21} & -b_{12}p^2+\mathfrak{b}_{12} & \ldots \\ -a_{21}p^2+\mathfrak{a}_{21} & -c_{21}p^2+\mathfrak{c}_{21} & -a_{22}p^2+\mathfrak{a}_{22} & -c_{22}p^2+\mathfrak{c}_{22} & \ldots \\ -c_{12}p^2+\mathfrak{c}_{12} & -b_{21}p^2+\mathfrak{b}_{21} & -c_{22}p^2+\mathfrak{c}_{22} & -b_{22}p^2+\mathfrak{b}_{22} & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix}$$

Da nun nach (1) die Coefficienten a, b, c, $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$, $\mathfrak{c}$ in allen Gliedern, mit Ausnahme des Diagonalgliedes $(-a_{11}p^2 + \mathfrak{a}_{11})$ $(-b_{11}p^2 + \mathfrak{b}_{11})$ etc. sehr klein sind, so erhält man angenähert die verschiedenen Werthe p und q, wenn man an Stelle der

1) Specielle Fälle, in denen es nicht gilt, vgl. § 2b.

2) Ueber eine Methode, dieselben angenähert zu berechnen, vgl. Lord Rayleigh, Phil. Mag. (4) **46**. p. 337 u. Theory of Sound. Vol. I. § 90.

3) Vgl. Fussnote 1, p. 166.

4) Vgl. § 1 Gl. 2.

Digitized by Google

Determinante ihr Diagonalglied gleich Null setzt. Es sei p_n (bez. q_n) diejenige Wurzel, welche sich näherungsweise durch die Gleichung $-a_{nn}p^2 + \mathfrak{a}_{nn} = 0$ bez. $(-b_{nn}p^2 + \mathfrak{b}_{nn} = 0)$ bestimmt. Man erhält dann das Verhältniss der Grössen P_{1n}, $\mathfrak{P}_{1n}$, P_{2n}, $\mathfrak{P}_{2n}$, . . . P_{nn}, $\mathfrak{P}_{nn}$, . . . (bez. Q_{1n}, $\mathfrak{Q}_{1n}$, Q_{2n}, $\mathfrak{Q}_{2n}$ . . . Q_{nn}, $\mathfrak{Q}_{nn}$ . . .) als das Verhältniss der ersten Unterdeterminanten, welche zu irgend einer Horizontalreihe der Determinante Δ gehören, wenn man in ihr p durch p_n (bez. q_n) ersetzt hat. Man überzeugt sich nun leicht, dass bei der unter (1) gemachten Annahme das Verhältniss aller dieser Grössen P, $\mathfrak{P}$ (bez. Q, $\mathfrak{Q}$) zu P_{nn} (bez. Q_{nn}) sehr klein würde. Das gilt aber nur, solange nicht eine andere Wurzel p oder q sehr nahe gleich p_n (bez. q_n) ist. Gerade dies tritt aber im vorliegenden Falle ein, da ja nach (2) b_{nn} bez. $\mathfrak{b}_{nn}$ annähernd gleich a_{nn} bez. $\mathfrak{a}_{nn}$ ist, also nach dem obigen auch q_n annähernd gleich p_n wird. Unter diesen Umständen kann über das Verhältniss von P_{1n}, $\mathfrak{P}_{1n}$, P_{2n} etc. zu P_{nn} und $\mathfrak{P}_{nn}$ von vornherein nichts ausgesagt werden, wohl aber lässt sich durch Discussion der Determinante Δ zeigen, dass alle diese Grössen P_n $\mathfrak{P}_n$ ihrem absoluten Werthe nach im Verhältniss zu $P_{nn} + \mathfrak{P}_{nn}$, dass sie also im Verhältniss zu P_{nn} *oder* $\mathfrak{P}_{nn}$ sehr klein werden. Da dasselbe für die Grössen Q_{1n}, $\mathfrak{Q}_{1n}$, Q_{2n} etc. im Verhältniss zu Q_{nn} und $\mathfrak{Q}_{nn}$ gilt, so gehen die Gleichungen für die beiden $n$ten Partialschwingungen [§ 10, Gl. (7)] in erster Annäherung über in:

$$\omega_{1n} = \cos(p_n t - \varepsilon_n) \,.\, R_n (P_{nn} \cos n\vartheta + \mathfrak{P}_{nn} \sin n\vartheta)$$

$$\omega_{2n} = \cos(q_n t - \xi_n) \,.\, R_n (Q_{nn} \cos n\vartheta + \mathfrak{Q}_{nn} \sin n\vartheta).$$

Substituirt man

$$\frac{\mathfrak{P}_{nn}}{P_{nn}} = \operatorname{tg} \alpha_n$$

$$-\frac{Q_{nn}}{\mathfrak{Q}_{nn}} = \operatorname{tg} \beta_n$$

und versteht man unter λ_n und μ_n willkürliche Constante. so erhält man als Gleichung der $n$ten Partialschwingungen:

$$(1) \qquad \begin{aligned} \omega_{1n} &= \lambda_n \,.\, R_n \,.\, \cos(n\vartheta - \alpha_n) \,.\, \cos(p_n t - \varepsilon_n) \\ \omega_{2n} &= \mu_n \,.\, R_n \,.\, \sin(n\vartheta - \beta_n) \,.\, \cos(q_n t - \xi_n) \,. \end{aligned}$$

Digitized by Google

b) Um die durch die Grössen α_n und β_n charakterisirte *Lage der radialen Knotenlinien* zu erhalten, setze man zur Anlehnung an § 1, Gl. (1):

$$(2) \qquad \begin{cases} \Phi_n = \lambda_n \cdot \cos(p_n t - \varepsilon_n), \\ \Psi_n = \mu_n \cdot \cos(q_n t - \zeta_n). \end{cases}$$

Da die Gleichungen (1) die natürlichen Partialschwingungen der Platte ausdrücken sollen, so sind Φ_n und Ψ_n das, was Lord Rayleigh[1]) im Anschluss an die „normal displacements" von Thomson und Tait[2]) „normal coordinates" genannt hat. Bildet man also aus ihnen die Ausdrücke für die lebendige Kraft T und das elastische Potential V, die nach § 1 von der Form sind

$$(3) \qquad \begin{cases} 2T = A_n \Phi_n'^2 + B_n \Psi_n'^2 + 2C_n \Phi_n' \Psi_n', \\ 2V = \mathfrak{A}_n \Phi_n^2 + \mathfrak{B}_n \Psi_n^2 + 2\mathfrak{C}_n \Phi_n \Psi_n, \end{cases}$$

so muss in diesen Ausdrücken der Coefficient von $\Phi\Psi$ bez. $\Phi'\Psi'$ verschwinden, es muss also

$$(4) \qquad C_n = \mathfrak{C}_n = 0^3)$$

sein. *Die Winkel α_n und β_n sind also so zu bestimmen, dass in dem Ausdruck für die lebendige Kraft der Coefficient von $\Phi'\Psi'$, in demjenigen für das elastische Potential der Coefficient von $\Phi\Psi$ verschwindet.*

Um diese Coefficienten und damit α_n und β_n als Functionen der Plattenconstanten [§ 1, Gl. (3) und (4)] zu erhalten, hat man die Gleichungen (1) mit der Gleichung (1) von § 1 zu identificiren. Das liefert:

1) Lord Rayleigh, Theory of Sound **1.** § 87.

2) Thomson u. Tait, Treatise on Natural Philosoph. New Edit. (1) **1.** § 338.

3) Ohne Benutzung des Begriffes der „normal coordinates" lässt sich dies folgendermaassen zeigen: Bildet man aus den Ausdrücken für T und V Gl. (3) die Differentialgleichungen der Bewegung [vgl. § 1, Gl. (5)], so erhält man:

$$A\Phi'' + \mathfrak{A}\Phi + C\Psi'' + \mathfrak{C}\Psi = 0,$$
$$C\Phi'' + \mathfrak{C}\Phi + B\Psi'' + \mathfrak{B}\Psi = 0.$$

Diese Gleichungen haben umgekehrt als Integral die Gleichungen (2) zu liefern. Sie thun dies dann, und nur dann, wenn $C = \mathfrak{C} = 0$ ist. In jedem anderen Falle bestimmten sich Φ und Ψ aus diesen Differentialgleichungen als die Summe von zwei harmonischen Functionen der Zeit, nicht als eine einzige.

Digitized by Google

$$\varphi_n = \Phi_n \cdot \cos\alpha_n - \Psi_n \sin\beta_n ,$$
$$\psi_n = \Phi_n \cdot \cos\alpha_n + \Psi_n \cos\beta_n .$$

Diese Werthe sind in die Gleichungen (3) und (4) § 1 einzusetzen. Man erhält dann Ausdrücke für V und T, welche mit denjenigen der Gleichungen (3) identisch sein müssen. Die Vergleichung dieser Ausdrücke ergiebt:

$$C_n = c_{nn}(\cos\alpha_n \cos\beta_n - \sin\alpha_n \sin\beta_n) - a_{nn}\cos\alpha_n \sin\beta_n + b_{nn}\sin\alpha_n \cos\beta_n \text{ [1]})$$
$$\mathfrak{C}_n = \mathfrak{c}_{nn}(\cos\alpha_n \cos\beta_n - \sin\alpha_n \sin\beta_n) - \mathfrak{a}_{nn}\cos\alpha_n \sin\beta_n + \mathfrak{b}_{nn}\sin\alpha_n \cos\beta_n ;$$

die Gleichungen (4) zur Bestimmung von α und β werden also, wenn man mit $\cos\alpha \cos\beta$ durchdividirt,

$$(5) \quad \begin{cases} c_{nn}(1 - \operatorname{tg}\alpha_n \operatorname{tg}\beta_n) - a_{nn}\operatorname{tg}\beta_n + b_{nn}\operatorname{tg}\alpha_n = 0 . \\ \mathfrak{c}_{nn}(1 - \operatorname{tg}\alpha_n \operatorname{tg}\beta_n) - \mathfrak{a}_{nn}\operatorname{tg}\beta_n + \mathfrak{b}_{nn}\operatorname{tg}\alpha_n = 0 . \end{cases}$$

Eliminirt man aus diesen Gleichungen einmal $\operatorname{tg}\beta$, dann $\operatorname{tg}\alpha$, so erhält man:

$$(6) \quad \begin{cases} \operatorname{tg}^2\alpha_n (bc - cb)_{nn} + \operatorname{tg}\alpha_n (ba - ab)_{nn} + (ca - ac)_{nn} = 0, \\ \operatorname{tg}^2\beta_n (ca - ac)_{nn} - \operatorname{tg}\beta_n (ba - ab)_{nn} + (bc - cb)_{nn} = 0 . \end{cases}$$

Die zweite Gleichung geht in die erste über, wenn man $\operatorname{tg}\beta$ durch $-1/\operatorname{tg}\alpha$ ersetzt; die Winkel β unterscheiden sich also von den Winkeln α um ein ungerades Vielfaches von $90°$. Daraus folgt aber, dass diese Gleichungen nicht vier, sondern im allgemeinen nur zwei wirklich verschiedene Lagen der radialen Knotenlinien für die $n$ten Partialschwingungen liefern (vgl. Gleichung (1)).

Eliminirt man aus den Gleichungen (5) das Glied $(1 - \operatorname{tg}\alpha \operatorname{tg}\beta)$, so folgt für zwei einander entsprechende Wurzeln α und β

$$(7) \quad \frac{\operatorname{tg}\alpha_n}{\operatorname{tg}\beta_n} = \frac{(ac - ca)_{nn}}{(bc - cb)_{nn}} .$$

1) C erhält man natürlich einfacher, wenn man T unmittelbar aus Gleichung (1) bildet. Es wird dann

$$C_n = \int_0^{2\pi r}\int_0 \sigma \cdot R_n^2 \cdot \cos(n\vartheta - \alpha_n)\sin(n\vartheta - \beta_n)\,\varrho\, d\varrho\, d\vartheta ,$$

was mit dem Ausdruck oben identisch ist.

Digitized by Google

Es ist also im allgemeinen $\operatorname{tg}\alpha \leqq \operatorname{tg}\beta$, d. h. mit Rücksicht auf Gleichung (1): Die radialen Knotenlinien irgend einer Partialschwingung [w_{1n}, Gl. (1)] liegen im allgemeinen nicht symmetrisch zu den radialen Knotenlinien der zweiten Partialschwingung [w_{2n} Gl. (1)] derselben Schwingungsart. Sie liegen symmetrisch, wenn

$$(8) \qquad (a\,c - c\,a)_{nn} = (b\,c - c\,b)_{nn}.$$

Die Auflösung der Gleichung (6) ergiebt α und β als Function der Plattenconstanten:

$$(9) \qquad \frac{\operatorname{tg}\alpha_n}{-\frac{1}{\operatorname{tg}\beta_n}} = \frac{(a\,b - b\,a)_{nn} \pm \sqrt{(a\,b-b\,a)_{nn}^2 - 4\,(a\,c-c\,a)_{nn}(c\,b-b\,c)_{nn}}}{2\,(b\,c - c\,b)_{nn}}.$$

Zur Discussion der Gleichung (9) ist folgendes zu bemerken:

1. Wenn die Gleichung überhaupt bestimmte Werthe von α_n und β_n liefert, so müssen dieselben aus physikalischen Gründen auch reell sein. Würde der Ausdruck unter dem Wurzelzeichen negativ, so hätte das zur Folge, dass auch p Gl. (13) complex würde. Das würde aber, wie man sich leicht überzeugt, bedeuten, dass in den Gleichungen (1) die Function der Zeit die Form $e^{\varkappa t}.\cos(\varkappa' t - \varepsilon)$ annähme, wo $\varkappa$, $\varkappa'$, ε constante und reelle Grössen sind. Wäre $\varkappa$ positiv, so würde daraus ein unbegrenztes Anwachsen, wäre $\varkappa$ negativ, so würde daraus ein unbegrenztes Abnehmen der Amplitude folgen. Allein auch das Zweite ist ausgeschlossen, da dämpfende Kräfte von vornherein nicht angenommen wurden, die Rechnung also auch unmöglich eine Dämpfung liefern kann.

2. Wird der Ausdruck unter dem Wurzelzeichen $= 0$, so wird auch $p_n = q_n$ [Gl. (13)] unten). Es ist das der Fall, in dem die Gleichung $\Delta = 0$ (vgl. oben a) zwei gleiche Wurzeln besitzt. Im allgemeinen nehmen dann bekanntermaassen die particulären Lösungen (§ 1, Gl. 6), welche p_n bez. q_n enthalten, die Form an:

$$\varphi_n = \cos(p_n\,t - \varepsilon_n)(P_{nn} + P'_{nn}.t),$$

wo P' ebenfalls eine Constante bezeichnet. Ein solches Glied mit t als Factor tritt dann auch in der Gleichung[1]) für die

1) Vgl. auch Lord Rayleigh, l. c. § 85. § 103. Ueber eine strenge und allgemeine Discussion ähnlicher Fälle vgl. E. J. Routh: a treatise on the stability of motion. London 1877.

Digitized by Google

Partialschwingungen auf. Nun ist aber ein Glied von der Form $t \cdot \cos pt$ im vorliegenden Falle genau ebensogut ausgeschlossen, wie ein solches von der Form $e^{\varkappa' t} \cdot \cos \varkappa' t$. Man hat es hier also mit dem auch sonst praktisch wichtigen Falle zu thun, auf den E. J. Routh l. c. zuerst aufmerksam gemacht hat, mit dem Fall nämlich, dass trotz Gleichheit der Wurzeln ein Glied mit t als Factor nicht auftritt. Dieser Fall führt, wie Routh nachgewiesen hat, zu der Bedingung, dass sämmtliche ersten Unterdeterminanten von Δ verschwinden, wenn man in Δ p durch die betreffende Wurzel ersetzt hat.[1]) Es wird dann eines der Verhältnisse

$$P_{1n} : \mathfrak{P}_{1n} : P_{2n} : \ldots P_{nn} : \mathfrak{P}_{nn} \ldots$$

willkürlich, die übrigen sind aber auch dann bestimmt. Man kann das mit Rücksicht auf Gleichung (8) § 1 so deuten, dass in diesem Falle die Lage der (radialen) Knotenlinien willkürlich wird, während die Form derselben für eine einmal angenommene Lage bestimmt bleibt.

Unter den vereinfachenden Annahmen des vorliegenden Paragraphen reducirt sich die Determinante Δ auf:

$$(10) \quad \Delta = \begin{vmatrix} -a_{nn}p_n^2 + \mathfrak{a}_{nn} & -c_{nn}p_n^2 + \mathfrak{c}_{nn} \\ -c_{nn}p_n^2 + \mathfrak{c}_{nn} & -b_{nn}p_n^2 + \mathfrak{b}_{nn} \end{vmatrix} = 0;$$

die oben angeführte Bedingung verlangt also, dass

$$-a_{nn}p_n^2 + \mathfrak{a}_{nn} = -b_{nn}p_n^2 + \mathfrak{b}_{nn} = -c_{nn}p_n^2 + \mathfrak{c}_{nn} = 0$$

ist. Daraus folgt, dass

$$(a\mathfrak{b} - b\mathfrak{a})_{nn} = (b\mathfrak{c} - c\mathfrak{b})_{nn} = (c\mathfrak{a} - a\mathfrak{c})_{nn} = 0$$

und daraus, dass $\operatorname{tg} \alpha$ und damit die Lage der radialen Knotenlinien unbestimmt wird.

Fasst man alles zusammen, so ergiebt sich:

Für die Partialschwingungen derselben Schwingungsart [w_{1n} und w_{2n} Gl. (1)] *giebt es im allgemeinen zwei ganz bestimmte Lagen der radialen Knotenlinien. Nur wenn die Schwingungszahlen der betreffenden Partialschwingungen gleich sind* ($p_n = q_n$) — ein Fall, der bei der vollkommenen Platte stets eintritt, bei der

1) Vgl. auch Thomson u. Tait, l. c. § 343.

Digitized by Google

nicht vollkommenen aber auch eintreten kann — *bleibt die Lage der radialen Knotenlinien im allgemeinen unbestimmt.*[1])

c) Für die den *Schwingungszahlen* proportionalen Grössen p_n und q_n folgt aus den Gleichungen (2), (4) und den Gleichungen in der Fussnote 3, p. 171:

$$(11) \qquad \begin{cases} p_n^2 = \dfrac{\mathfrak{A}_n}{A_n} \\ q_n^2 = \dfrac{\mathfrak{B}_n}{B_n}. \end{cases}$$

Ermittelt man $\mathfrak{A}_n$, A_n[2]), $\mathfrak{B}_n$, B_n[2]) als Functionen der Plattenconstanten in derselben Weise, wie es oben für C_n und $\mathfrak{C}_n$ geschehen ist, so erhält man an Stelle dieser Gleichungen

$$(12) \qquad p_n^2 = \frac{a_{nn}\cos^3\alpha_n + b_{nn}\sin^3\alpha_n + 2c_{nn}\cos\alpha_n\sin\alpha_n}{a_{nn}\cos^3\alpha_n + b_{nn}\sin^2\alpha_n + 2c_{nn}\cos\alpha_n\sin\alpha_n}$$

und das Entsprechende für q_n^2. Daraus oder unmittelbar aus Gleichung (10) folgt:

$$(13) \quad \frac{p_n^2}{q_n^2} = \frac{(ab+ba+2cc)_{nn} \pm \sqrt{(ab-ba)_{nn}^2 - 4(ac-ca)_{nn}(cb-bc)_{nn}}}{2(ab-c^2)_{nn}}.$$

Da die Ausgangsgleichungen (1) nur eine erste Näherung sind, so stellt auch diese Gleichung nur eine erste Annäherung dar. Um zu einer zweiten Annäherung zu gelangen, bei welcher die Veränderung der Schwingungsform infolge der Unvollkommenheit der Platte berücksichtigt ist, hätte man das von Lord Rayleigh für diesen Zweck angegebene Verfahren zu benutzen. (Vgl. p. 165, Fussnote 1.)

d) Es soll angenommen werden, dass es auf irgend welche Weise möglich ist, Schwingungen von der Form

$$\omega = \lambda R_n \cdot \cos(n\vartheta - \alpha)\cos p t$$

---

1) Es giebt aber Fälle, in denen die Lage auch dann bestimmt ist [vgl. unten § 3b].

2) A_n bez. B_n erhält man einfacher aus den Gleichungen (1) unmittelbar als

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{r} \sigma \cdot R_n^2 \cdot \cos^2(n\vartheta - \alpha_n)\,\varrho\,d\varrho\,d\vartheta$$

bez. als

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{r} \sigma\, R_n^2 \cdot \sin^2(n\vartheta - \beta_n)\,\varrho\,d\varrho\,d\vartheta.$$

Digitized by Google

in jeder beliebigen Lage auf der Platte hervorzurufen. Die Frage sei, für welche Lage (d. h. für welches α) die Schwingungszahl (bez. p) ein Maximum oder Minimum wird.

Für p^2 gilt nach wie vor Gleichung (11). Die Bedingung, dass p^2 einen ausgezeichneten Werth annimmt, ist also

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \cdot \left(\frac{\mathfrak{A}_n}{A_n}\right) = 0.$$

Mit Rücksicht auf Gleichung (12) liefert das nach einigen Umformungen:

$$(\mathrm{tg}^2\alpha + 1)[\mathrm{tg}^2\alpha(b\mathfrak{c} - c\mathfrak{b})_{nn} + \mathrm{tg}\,\alpha(b\mathfrak{a} - b\mathfrak{a})_{nn} + (c\mathfrak{a} - a\mathfrak{c})_{nn}] = 0.$$

Diese Gleichung stimmt aber mit Ausnahme eines nur imaginäre Wurzeln liefernden Factors mit Gleichung (6) überein. Daraus folgt: *Unter allen Lagen, in welchen irgend eine Schwingungsart erfolgen könnte, sind diejenigen Lagen, in welchen die Schwingung bei der freien Platte thatsächlich erfolgt, dadurch ausgezeichnet, dass für sie die Schwingungszahl ein Maximum bez. ein Minimum wird.*[1])

Die Annahme, welche Lord Rayleigh der Berechnung specieller Fälle zu Grunde gelegt hat (vgl. Fussnote 2, p. 165), zeigt sich also für den allgemeinsten Fall der nicht völlig homogenen und symmetrischen Platte bestätigt.

Zu bedenken ist aber, dass bei dem hier gegebenen Beweis die Veränderung der Schwingungsform nicht berücksichtigt ist.

§ 3. Die Platte sei genau kreisrund und elastisch vollkommen homogen.

Es wird dann in den Gl. (2) § 1 $r = \text{const.}$ und in den Gl. (3) und (4) § 1.

$$\mathfrak{a}_{nn} = \mathfrak{b}_{nn}$$
$$\mathfrak{c}_{nn} = 0.$$

a) Da in diesem Falle $\mathrm{tg}\,\alpha_n = \mathrm{tg}\,\beta_n$ ist [§ 2, Gl. (8)], so nehmen die beiden Partialschwingungen § 2, Gl. (1) die Form an:

$$(1) \qquad \begin{cases} \omega_{1n} = \lambda_n R_n . \cos(n\vartheta - \alpha_n)\cos(p_n t - \varepsilon_n) \\ \omega_{2n} = \mu_n . R_n \sin(n\vartheta - \alpha_n)\cos(q_n t - \zeta_n)^2) \end{cases}$$

1) Dass die Schwingungszahl für die eine der beiden Lagen ein Maximum, für die andere ein Minimum wird, lässt sich sehr einfach zeigen.

2) Dasselbe gilt, wenn die Platte genau kreisrund und von genau gleichmässiger Dicke und Dichte, dagegen elastisch nicht vollkommen homogen ist. Dann wird $a_{nn} = b_{nn}$ und $c = 0$ und die Glei-

Digitized by Google

Die radialen Knotenlinien der beiden Schwingungen liegen also symmetrisch zu einander; die radialen Knotenlinien der einen halbiren die Winkel zwischen den Knotenlinien der anderen.

b) Die Lage der radialen Knotenlinien bestimmt sich in diesem Falle durch die Gleichung:

$$(2)\qquad \int_0^{2\pi}\int_0^{r} \sigma \,.\, R_n^{\,2} \cos\left(n\,\vartheta - \alpha_n\right) \sin\left(n\,\vartheta - \alpha_n\right) \varrho\, d\varrho\, d\vartheta = 0\ ^{1}),$$

oder:

$$(3)\qquad \operatorname{tg} 2\,\alpha_n = \frac{2\,c_{nn}}{(a-b)_{nn}},$$

oder:

$$(4)\qquad \operatorname{tg}\alpha_n = \frac{(b-a)_{nn} \pm \sqrt{(b-a)^2_{nn} + 4\,c^2_{nn}}}{2\,c_{nn}},$$

Um eine bequeme Anwendung dieser Gleichungen auf specielle Fälle zu ermöglichen, mag man sich die der Dicke oder Dichte nach nicht ganz gleichmässige Platte aus einer vollkommen gleichmässigen (Masse pro Flächeneinheit σ_0) entstanden denken dadurch, dass letztere eine von Punkt zu Punkt variable Belegung (Masse pro Flächeneinheit $\delta\sigma$) erhielt. Zur Abkürzung sei

$$(5)\quad \begin{cases} \sigma_0 \int_0^{2\pi}\int_0^{r} R_n^{\,2} \cdot \cos^2 n\,\vartheta\, \varrho\, d\varrho\, d\vartheta = \sigma_0 \int_0^{2\pi}\int_0^{r} R_n^{\,2} \sin^2 n\,\vartheta\, \varrho\, d\varrho\, d\vartheta = a_{0n} \\ \int_0^{2\pi}\int_0^{r} \delta\sigma\, R_n^{\,2} \cos^2 n\,\vartheta\, \varrho\, d\varrho\, d\vartheta = \delta a_n \\ \int_0^{2\pi}\int_0^{r} \delta\sigma \,.\, R_n^{\,2} \sin^2 n\,\vartheta\, \varrho\, d\varrho\, d\vartheta = \delta b_n \\ \int_0^{2\pi}\int_0^{r} \delta\sigma \,.\, R_n^{\,2} \cos n\,\vartheta \sin n\,\vartheta\, \varrho\, d\varrho\, d\vartheta = \delta c_n \end{cases}$$

---

chung (8) § 2 wird ebenfalls befriedigt. Es gilt auch, wie Lord Rayleigh (Th. of Sound, § 209) gezeigt hat, wenn vollkommen elastische Homogenität und gleichmässige Dicke und Dichte vorhanden, die Begrenzung aber nicht genau kreisförmig ist.

1) Vgl. Fussnote p. 172. Auf eine Gleichung genau derselben Form führt bei Membranen der Fall, in welchem die Peripherie nicht genau kreisrund ist, vgl. Lord Rayleigh, Th. of Sound. § 209.

Digitized by Google

dann tritt an Stelle von Gl. (3):

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2\,\delta c_n}{\delta a_n - \delta b_n}. \tag{6}$$

Specielle Fälle.

1. Auf einer Platte von genau gleichmässiger Dicke und Dichte erhalte ein Radius ($\vartheta = \vartheta_0$) eine Belegung, deren Masse pro Längeneinheit $= \delta m$ sei.

Ein praktisches Beispiel für diesen Fall ist es, wenn man ein Stückchen von Eisendraht radial auf die Platte aufklebt, um die Schwingung electromagnetisch unterhalten zu können.

Es ist dann:

$$\delta a_n = \cos^2 n\vartheta_0 \int_0^r \delta m \,.\, R_n^2\, \varrho\, d\varrho$$

$$\delta b_n = \sin^2 n\vartheta_0 \int_0^r \delta m \,.\, R_n^2\, \varrho\, d\varrho$$

$$\delta c_n = \cos n\vartheta_0 \,.\, \sin n\vartheta_0 \int_0^r \delta m \,.\, R_n^2\, \varrho\, d\varrho$$

und Gleichung (6) ergiebt:

$$\operatorname{tg} 2\alpha_n = \operatorname{tg} 2n\vartheta_0.$$

Mit Rücksicht auf Gleichung (1) heisst dies aber: Ist bei einer homogenen Platte von gleichmässiger Dicke ein Radius belegt, so fällt eine Knotenlinie einer der Partialschwingungen mit diesem Radius zusammen.[1]) Dasselbe muss annähernd auch dann gelten, wenn die Platte, wie es wohl thatsächlich immer der Fall ist, an sich irgend eine geringe Inhomogenität oder Ungleichmässigkeit besitzt, die Belegung des Radius aber so kräftig gemacht wird, dass der Einfluss der sonstigen Inhomogenitäten dagegen verschwindet.

2. Ist die Belegung der Platte derart, dass

$$\delta c_n = \delta a_n - \delta b_n = 0$$

wird, so liefert die Gleichung (6):

$$\operatorname{tg} 2\alpha_n = \frac{2\,\delta c_n}{(\delta a - \delta b)_n} = \frac{0}{0},$$

1) Das liess sich schon aus § 2d schliessen (vgl. Lord Rayleigh, Theory of Sound. § 208).

Digitized by Google

d. h. die Lage der radialen Knotenlinien wird im allgemeinen unbestimmt.[1]) Allein sie *muss* nicht unbestimmt werden, da dem Verhältniss $\delta c_n : (\delta a - \delta b)_n$ trotzdem ein bestimmter Werth zukommen kann.[2])

Ein Beispiel für den letzteren Fall ist folgendes: Es erhalten auf einer im übrigen homogenen Platte von gleichmässiger Dicke $\varkappa$ äquidistante Radien in genau gleicher Weise eine Belastung, deren Masse pro Längeneinheit $= \delta m$ sei.

Die Radien seien

$$\vartheta = \gamma, \quad \vartheta = \gamma + \frac{2\pi}{\varkappa}. \quad \ldots . \vartheta = \gamma + \frac{(\varkappa - 1)2\pi}{\varkappa};$$

dann ist:

$$2\,\delta c_n = \left[\sin 2n\gamma + \sin 2n\left(\gamma + \frac{2\pi}{\varkappa}\right) + \ldots \right.$$

$$\left. \sin 2n\left(\gamma + \frac{(\varkappa-1)2\pi}{\varkappa}\right)\right] \int_0^r \delta m \,.\, R_n^2 \,.\, \varrho\, d\varrho$$

$$= \frac{\sin 2n\left(\gamma + \frac{(\varkappa-1)\pi}{\varkappa}\right) . \sin 2n\pi}{\sin \frac{2n\pi}{\varkappa}} \cdot \int_0^r \delta m \,.\, R_n^2 \,.\, \varrho\, d\varrho$$

$$(\delta a - \delta b)_n = \frac{\cos 2n\left(\gamma + \frac{\varkappa - 1}{\varkappa} . \pi\right) . \sin 2n\pi}{\sin \frac{2n\pi}{\varkappa}} \cdot \int_0^r \delta m \,.\, R_n^2 \,.\, \varrho\, d\varrho.$$

---

1) Eine Gruppe von Fällen dieser Art bekommt man, wenn man $\delta\sigma$ in Form einer Fourier'schen Reihe ausdrückt; ist diese

$$= U_1 \,.\, F_1(\varrho) \,.\, \cos\vartheta + U_2 \,.\, F_2(\varrho) \cos 2\vartheta + \ldots V_1 \,.\, F_1(\varrho) \sin\vartheta \ldots$$

so sind

$$\operatorname{tg} 2\alpha_n = \frac{V_{2n}}{U_{2n}},$$

α_n hängt also ausschliesslich ab von den beiden 2_nten Gliedern der obigen Entwickelung und wird im allgemeinen unbestimmt, wenn diese Glieder fehlen.

2) Das gilt auch allgemein in dem von Routh discutirten Falle (§ 2 b): Werden sämmtliche ersten Unterdeterminanten von Δ (§ 2 a) $= 0$ aber so, dass ihre Verhältnisse einen bestimmten Werth behalten, so tritt die § 2 b besprochene Willkürlichkeit in den Verhältnissen $P_{1n} : \mathfrak{P}_{1n} : \ldots : P_{nn} : \mathfrak{P}_{nn} : \ldots$ nicht auf.

Digitized by Google

Wenn also nicht $2n$ ein ganzes Vielfaches von $\varkappa$ ist, so ist sowohl δc_n als $(\delta a - \delta b)_n = 0$; trotzdem ist das Verhältniss beider ein bestimmtes, nämlich:

$$\frac{2\,\partial c_n}{(\delta a - \delta b)_n} = \operatorname{tg} 2\alpha_n = \operatorname{tg} 2n\left(\gamma + \frac{\varkappa - 1}{\varkappa}\,.\,\pi\right).$$

Die Gleichung ergiebt also eine bestimmte Lage der radialen Knotenlinien.

Das Beispiel zeigt übrigens auch, dass man mehr als nur eine einzige Lage der radialen Knotenlinien erhalten kann. Geht man nämlich oben nicht von dem Radius $\delta = \gamma$, sondern von irgend einem anderen der belegten Radien

$$\vartheta = \gamma + \frac{\lambda\, 2\pi}{\varkappa} (\lambda = 1\,.\,2 \ldots . \varkappa - 1)^1)$$

aus, so bekommt man:

$$\operatorname{tg} 2\alpha_n = \operatorname{tg} 2n\left[\gamma + \frac{\varkappa - 1}{\varkappa}\pi + \lambda\frac{2\pi}{\varkappa}\right].$$

α nimmt also je nach dem Radius, von welchem man ausging, verschiedene Werthe an. Die verschiedenen Lagen der radialen Knotenlinien unterscheiden sich, wie schon von vornherein zu erwarten war, um ein Vielfaches des Winkels, den die belegten Radien miteinander bilden.

c) Die den Schwingungszahlen proportionalen Grössen p_n und q_n sind nach § 2, Gl. (11) gegeben durch die Gleichungen:

$$p_n^{\,2} = \frac{\mathfrak{A}_n}{A_n}$$

$$q_n^{\,2} = \frac{\mathfrak{B}_n}{B_n}$$

Da die Platte elastisch vollkommen homogen sein soll, so ist $\mathfrak{A}_n = \mathfrak{B}_n = a_{nn}$ und A_n und B_n ergeben sich aus den Gleichungen (1) unmittelbar als

$$A_n = \int_0^{2\pi}\int_0^{r} \sigma\,.\,R_n^{\,2}\,.\cos^2(n\vartheta - \alpha_n)\,\varrho\,d\varrho\,d\vartheta$$

$$B_n = \int_0^{2\pi}\int_0^{r} \sigma\,.\,R_n\,.\sin^2(n\vartheta - \alpha_n)\,\varrho\,d\varrho\,d\vartheta$$

also:

Digitized by Google

$$(7)\quad \begin{cases} p_n^2 = \dfrac{a_{nn}}{\int_0^{2\pi}\int_0^{r} \sigma \,.\, R_n^2 \,.\, \cos^2(n\,\vartheta - \alpha_n)\,\varrho\, d\,\varrho\, d\,\vartheta} \\ q_n^2 = \dfrac{a_{nn}}{\int_0^{2\pi}\int_0^{r} \sigma \,.\, R_n^2 \,.\, \sin^2(n\,\vartheta - \alpha_n)\,\varrho\, d\,\varrho\, d\,\vartheta} \end{cases}$$

Der Beweis für den § 2 d bewiesenen Satz lässt sich hier sehr einfach führen. Denn die Bedingung, dass p_n oder q_n ein Maximum oder Minimum wird, führt unmittelbar zu der Gleichung

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{r} \sigma \,.\, R_n^2 \,.\, \cos(n\,\vartheta - \alpha_n) \,.\, \sin(n\,\vartheta - \alpha_n)\,\varrho\, d\,\varrho\, d\,\vartheta = 0\,,$$

einer Gleichung, die identisch ist mit derjenigen, welche die Lage der thatsächlich eintretenden Schwingung liefert [Gleichung (2)].

§ 4. Experimentelle Prüfung gewisser Folgerungen aus § 3.

a) Gelten die Voraussetzungen und Bezeichnungen von § 3, so bestimmt sich die Lage der radialen Knotenlinien irgend einer Partialschwingung durch die Gleichung (6) § 3

$$\operatorname{tg} 2\,\alpha = \frac{2\,\delta c_n}{(\delta a - \delta b)_n}.$$

Erhält ein Radius ϑ_1 auf der Strecke ϱ_1 bis ϱ_2 eine überall gleichmässige Belastung, deren Masse pro Längeneinheit in den verschiedenen Fällen δm_1, δm_2 etc. sei, so gilt für die neue Lage α_1 der radialen Knotenlinien

$$\operatorname{tg} 2\,\alpha_1 = \frac{2\,\delta c_n + 2\,\delta m_1 \,.\, \sin n\,\vartheta_1 \,.\, \cos n\,\vartheta_1 \,.\, J_n}{(\delta a - \delta b)_m + \delta m_1 (\cos^2 n\,\vartheta_1 - \sin^2 n\,\vartheta_1) J_n},$$

wo J_n an Stelle von

$$\int_{\varrho_1}^{\varrho_2} R_n^2 \,.\, \varrho\, d\,\varrho$$

steht. Nun wähle man das Coordinatensystem so, dass $\vartheta_1 = 0$ ist. Es bezeichne ferner g_1, g_2 . . . das Gewicht der Be-

Digitized by Google

lastung in den verschiedenen Fällen und $\varkappa$ sei eine Constante, dann lässt sich die obige Gleichung auf die Form bringen:

$$\text{(1)} \qquad \operatorname{tg} 2\,\alpha_1 = \frac{\sin 2\,\alpha}{\cos 2\,\alpha + \varkappa \,.\, g_1}.$$

Ebenso gilt bei einer zweiten Belastung:

$$\operatorname{tg} 2\,\alpha_2 = \frac{\sin 2\,\alpha}{\cos 2\,\alpha + \varkappa \,.\, g_2} \text{ etc.}$$

Bestimmt man die Constante $\varkappa$ aus der Lage der radialen Knotenlinien bei der unbelasteten Platte und bei irgend einer Belastung, so lässt sich aus diesen Gleichungen die Lage für jede weitere Belastung berechnen. Die bei den Versuchen verwandte Platte ist eine Messingplatte von 196,2 mm Durchmesser und 4 mm Dicke. Die Belastung bestand aus gleichlangen Kupferdrähten, die nacheinander in genau derselben Weise mit etwas Kolophoniumkitt radial aufgeklebt wurden. Die Genauigkeit, mit welcher sich die Lage der radialen Knotenlinien bestimmen liess, war ungefähr $^1/_2{}^0$. In der folgenden Tabelle wurde $\varkappa$ aus der Lage bei der unbelasteten Platte und derjenigen für die Belastung von 0,465 g bestimmt. Die Zahlen geben die Anzahl Grade an, um welche ein Knotendurchmesser der betreffenden Schwingung von dem belasteten Radius abstand.

Gewicht der Belastung in g	$n = 2$		$n = 3$	
	beob.	ber.	beob.	ber.
0	22°		19,7°	
0,174	17,3	16,5°	13	12,6°
0,325	13,3	12,9	7,7	7,7
0,465	10,5		5,4	
0,997	5,7	5,8	2,1	2,3
1,878	2,9	3,2	0,9	1,2

b) Erregt man auf einer Platte, für welche die Voraussetzungen von § 3 gelten, eine Schwingung so, dass ihre Knotenlinien nicht mit den Knotenlinien einer der natürlichen Partialschwingungen zusammenfallen (vgl. § 2 d), so kann man die Gleichung für diese Schwingung schreiben:

$$\omega_\varphi = \lambda_\varphi R_n \,.\, \cos(n\,\vartheta - q) \,.\, \cos(p_\varphi\, t)\,.$$

Digitized by Google

Experimentell lässt sich das annähernd erreichen, indem man an einem Punkte der Plattenperipherie, durch welchen ein Knotenradius gehen soll, eine metallene Spitze ganz leicht gegen den Plattenrand — in der Richtung des Radius an der betreffenden Stelle — andrückt und dann die Platte mit dem Violinbogen in Schwingung versetzt.

Es ist dann [§ 3, Gl. (7)]:

$$p_\varphi^2 = \frac{a_{nn}}{\int_0^{2\pi}\int_0^r \sigma \cdot R_n^2 \cdot \cos^2(n\vartheta - \varphi)\,\varrho\,d\varrho\,d\vartheta}.$$

Man setze zur Abkürzung [vgl. § 3, Gl. (5)]:

$$\delta a_\varphi = \int_0^{2\pi}\int_0^r \delta\sigma \cdot R_n^2 \cdot \cos^2(n\vartheta - \varphi)\,\varrho\,d\varrho\,d\vartheta$$

$$\delta a = \int_0^{2\pi}\int_0^r \delta\sigma \cdot R_n^2 \cdot \cos^2(n\vartheta - \alpha_n)\,\varrho\,d\varrho\,d\vartheta$$

$$\delta b = \int_0^{2\pi}\int_0^r \delta\sigma \cdot R_n^2 \cdot \sin^2(n\vartheta - \alpha_n)\,\varrho\,d\varrho\,d\vartheta.$$

Dann lassen sich mit Rücksicht darauf, dass $\delta\sigma$ im Verhältniss zu σ_0 [§ 3, Gl. (5)], von vornherein als sehr klein angenommen wurde, die Gleichungen für p_φ, p_n und q_n auf die Form bringen:

$$p_\varphi = \sqrt{\frac{a_{nn}}{a_{0n}}}\left(1 - \frac{\delta a_\varphi}{2a_{0n}}\right)$$

$$p_n = \sqrt{\frac{a_{nn}}{a_{0n}}}\left(1 - \frac{\delta a}{2a_{0n}}\right)$$

$$q_n = \sqrt{\frac{a_{nn}}{a_{0n}}}\left(1 - \frac{\delta b}{2a_{0n}}\right).$$

Da nun für δa_φ wegen Gleichung (2) § 3 die Gleichung gilt:

$$\delta a_\varphi = \delta a \cdot \cos^2(\varphi - \alpha) + \delta b \cdot \sin^2(\varphi - \alpha),$$

so folgt für p_φ, p_n und q_n und ebenso für die ihnen proportionalen Schwingungszahlen Z_φ, Z_{1n} und Z_{2n} die Beziehung:

(2) $$Z_\varphi = Z_{1n} \cdot \cos^2(\varphi - \alpha) + Z_{2n} \sin^2(\varphi - \alpha).$$

Digitized by Google

Diese Beziehung besteht auch dann noch, wenn man unter Z die Anzahl der Schwebungen versteht, welche die betreffenden Schwingungen mit etwa einer Stimmgabel geben.

Inwieweit diese Beziehung durch die Beobachtung bestätigt wird, zeigt die folgende Tabelle. Die Zahlen derselben bedeuten die Anzahl von Schwebungen, welche die betreffende Schwingung ($n = 2$) mit einer Stimmgabel (Mi_3) in der Secunde lieferte. Unter I bez. II sind die beiden Partialschwingungen der freien Platte zu verstehen; $I + \pi/16$ bedeutet, dass die Lage der radialen Knotenlinien mit der Lage bei der Partialschwingung I einen Winkel von $\pi/16$ bildete.

Lage der Knotenradien		I	$I + \frac{\pi}{16}$	$I + \frac{2\pi}{16}$	$I + \frac{3\pi}{16}$	II	$II + \frac{\pi}{16}$	$II + \frac{2\pi}{16}$	$II + \frac{3\pi}{16}$
unbelastet	beob.	2,77	2,85	3,02	3,18	$3,35_5$	3,21	3,06	2,88
	ber.		2,85	3,06	3,27		3,27	3,06	2,85
Belastung 0,174 g	beob.	2,68	2,78	3,00	3,22	$3,31_5$	3,21	2,99	2,76
	ber.		2,77	3,00	3,22		3,22	3,00	2,77
Belastung 0,325 g	beob.	2,70	2,78	3,03	3,36	3,42	3,29	3,01	2,76
	ber.		2,80	3,06	3,31		3,31	3,06	2,80
Belastung 0,997 g	beob.	2,63	2,88	3,42	3,78	4,01	3,89	3,33	2,86
	ber.		2,83	3,32	3,81		3,81	3,32	2,83

Die Tabelle, ebenso wie diejenige unter a beweist also, dass die beiden durch die annähernde Rechnung gelieferten Beziehungen 1 und 2 durch die Beobachtung durchaus hinreichend bestätigt werden.

Strassburg i/E., Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 28. October 1898.)

Digitized by Google

10. *Ueber das bei der sogenannten totalen Reflexion in das zweite Medium eindringende Licht;* von *W. Voigt.*

(Mit einem Zusatz mitgetheilt aus den Göttinger Nachr. 1898, Heft 3.)

Dass bei der sogenannten totalen Reflexion die einfallende Welle auch in dem zweiten Medium eine Oscillation erregt, wird gewöhnlich durch ein Experiment dargethan, das schon auf Newton und Fresnel zurückgeht. Dasselbe benutzt eine nahezu planparallele Schicht eines optisch dünneren Mediums (2) von ausserordentlich kleiner Dicke — den Zwischenraum zwischen einer Ebene und einer sie berührenden Kugelfläche, — die sich zwischen zwei optisch dichteren Körpern (1) und (3). am einfachsten derselben Art, befindet. Fällt in (1) auf die Grenzfläche der Schicht eine ebene Welle unter einem Winkel, grösser, als der Winkel der totalen Reflexion, so tritt bei hinreichend kleiner Dicke der Schicht aus deren anderer Grenzfläche eine ebene Welle gewöhnlichen Lichtes in das Medium (3) aus.

Hr. Quincke[1]) hat diese Welle ausführlich untersucht, und ich[2]) habe gezeigt, dass seine Beobachtungen mit der Theorie, wie sie von F. Neumann und Mac Cullagh für den Vorgang der einfachen totalen Reflexion auf Grund der Annahme einer Oscillation im zweiten Medium entwickelt ist, qualitativ überall und quantitativ in allen Punkten, die genauerer Messung zugänglich sind, übereinstimmt.

Indessen erscheint dieser Beweis als umständlich, vielleicht sogar als nicht ganz befriedigend, da ja in den Fällen, wo Licht in das dritte Medium eindringt, die Reflexion an der Grenze (1, 2) eben keine *totale* ist. Jedenfalls würde der Nachweis jener im zweiten Medium stattfindenden Schwingungen schlagender sein, wenn es gelänge, — was noch Niemand versucht zu haben scheint — dieselben bei factischer totaler

1) G. Quincke, Sitzungsber. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Berlin p. 294. 1865; Pogg. Ann. 127. p. 1 u. 199. 1865.

2) W. Voigt, Göttinger Nachr. Nr. 2. p. 49. 1884.

Digitized by Google

Reflexion ohne das Hülfsmittel eines dritten Körpers im zweiten Medium selbst sichtbar zu machen. Im Folgenden setze ich eine Methode auseinander, die, wie mir scheint, das gestellte Problem auf das Einfachste löst.

1. Um das Verfahren zu erläutern, sei an das erinnert, was die Theorie über die bei der totalen Reflexion im zweiten Medium erregten Schwingungen aussagt. Ich will mich dabei an die Darstellung anschliessen, die ich an anderer Stelle[1]) von dem Vorgang gegeben habe.

Die Theorie setzt eine einfallende Schwingung mit unendlichen, ebenen, homogenen Wellen voraus, die eine unendliche, ebene Grenzfläche zwischen zwei unendlichen, homogenen, isotropen Körpern trifft. Ist der Einfallswinkel φ gleich dem Grenzwinkel, d. h., ist $\sin\varphi = 1/n$, — unter n das Brechungsverhältniss des ersten gegen das zweite Medium verstanden, — so schreitet im zweiten Medium die gebrochene, ebene, homogene Welle parallel zur Grenze fort, steht also selbst normal zur Grenze. Wächst der Einfallswinkel über den Grenzwinkel, so behalten die Schwingungen im zweiten Medium immer noch gleiche Phasen in Ebenen, normal zur Grenze, aber in *diesen* „Wellenebenen" ist nunmehr die Amplitude nicht mehr constant; sie nimmt vielmehr normal zur Grenze ab, sodass die Ebenen constanter Amplitude der Grenze parallel und somit normal zu den Wellenebenen liegen. Die erregte Schwingung pflanzt sich jetzt in derselben Richtung, wie bei dem Einfall unter dem Grenzwinkel, aber in inhomogenen Wellen und mit einer vom Einfallswinkel abhängigen Geschwindigkeit längs der Grenze fort.

Bei dieser Bewegung tritt im Mittel keine Energie durch die Grenzfläche aus dem ersten in das zweite Medium, sondern der Energiestrom kommt im zweiten Medium aus dem Unendlichen und läuft mit den inhomogenen Wellen ins Unendliche. Auf diese Weise ist eine *totale* Reflexion mit dem Bestehen einer Schwingung im zweiten Medium vereinbar.

In den *wirklichen* Fällen ist weder die reflectirende Grenzfläche, noch die einfallende Welle unendlich, es kann daher

1) W. Voigt, Compendium der theoretischen Physik 2. p. 639 ff. Leipzig 1895/96.

Digitized by Google

jener Energiestrom auch nicht aus dem Unendlichen kommen. Stellt in der die Einfallsebene wiedergebenden Fig. 1 ab die Grenze zwischen den Medien (1) und (2) dar, bc eine einfallende Wellenebene, so haben wir uns vorzustellen, dass an der Stelle b, wo die Bewegung im zweiten Medium beginnt, der *reflectirten* Welle diejenige Energie entzogen wird, welche in der im zweiten Medium

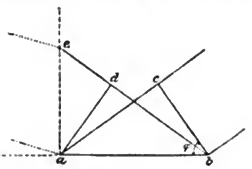


Fig. 1.

fortschreitenden inhomogenen Welle von b nach a geführt wird. Dieser Vorgang müsste sich eigentlich in dem Aussehen der Beugungserscheinung kundgeben, welche den Rand der reflectirten Welle begleitet; indessen ist der Verlust an Energie gegenüber dem Gesammtbetrag der reflectirten Energie so gering, dass er sich den Beobachtungen entziehen dürfte.

Die im zweiten Medium fortschreitende Welle steht an jeder Stelle zwischen a und b mit der reflectirten Welle in einer solchen Wechselwirkung, dass die Grenzbedingungen erfüllt sind, und die sog. totale Reflexion ermöglicht wird. Es ist nun die Frage, was an der Stelle a geschieht, von der aus nach links keine Reflexion mehr stattfindet, entweder weil die einfallende Welle, oder weil die Grenzfläche zwischen den beiden Medien nicht weiter reicht.

Denken wir uns etwa, um die Vorstellung zu fixiren, das Medium (1) ausser durch die eine Ebene ab auch noch durch eine zweite ae begrenzt, so erscheint es plausibel, dass die längs ba fortschreitende Welle, bei a von der Verbindung mit der einfallenden und reflectirten gelöst, sich im Medium (2) frei ausbreiten wird, während die reflectirte Welle nach Durchtritt durch die Grenzfläche ae längs ihrer von a ausgehenden seitlichen Begrenzung die bekannte Beugungserscheinung des „einfachen Randes" zeigen wird.

Man darf vermuthen, dass die von dem Rande a in das zweite Medium fortgepflanzte Schwingung, unter geeigneten Umständen in das Auge geleitet, auf dieses zu wirken vermag, und da die gebrochene Welle nur in einer äusserst kleinen normalen Entfernung von der Grenzfläche ab eine merkliche Intensität besitzt, so ist zu erwarten, dass ein — etwa mit

Digitized by Google

Hülfe einer Lupe — von o aus auf die Kante a eingestelltes Auge diese Kante *erleuchtet* sehen wird.

Indessen ist diese nächstliegende Anordnung des Experimentes von vornherein als nicht reinlich abzuweisen. Denn die „Kante" zwischen den beiden Flächen ae und ab ist in der Wirklichkeit stets eine Cylinderfläche von sehr starker Krümmung. Deshalb tritt durch sie jederzeit ein Theil der auffallenden Welle nach einer gewöhnlichen Brechung in das zweite Medium aus, und die Kante a könnte einem Beobachter von o aus auch dann hell erscheinen, wenn bei der totalen Reflexion im zweiten Medium keine Bewegung stattfände.

Der hervorgehobene Uebelstand lässt sich nun aber leicht dadurch vermeiden, dass man die Grenzfläche ae nicht normal zu ab legt, sondern den Winkel zwischen ab und ae so wählt, dass die einfallende Welle, *wie an ab, so auch an ae totale Reflexion erleidet.* In diesem Falle kann offenbar durch die Kante a, bez. durch die sie ersetzende kleine Cylinderfläche, kein Licht vermöge gewöhnlicher Brechung in das zweite Medium gelangen, und die Fehlerquelle ist beseitigt.

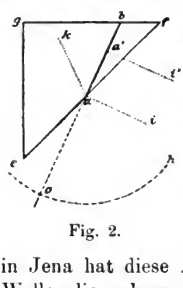


Fig. 2.

Die von mir für die Beobachtung gewählte Anordnung ist durch Fig. 2 ver deutlicht. An ein rechtwinkliges gleichschenkliges Glasprisma efg wurde eine Fläche ab so angeschliffen, dass sie die Kante f abstumpfte und mit der Hypotenusenfläche den Winkel 20° einschloss. Es war Sorge getragen, diese Fläche besonders nächst der Kante a sorgfältig eben herzustellen. Die Firma Carl Zeiss in Jena hat diese Arbeit sehr schön ausgeführt. Eine ebene Welle, die nahezu normal auf die Kathodenfläche bg auffällt, wird dann längs der ganzen Grenze bae „total" reflectirt; die gebrochene Welle, welche längs ba fortschreitet, wird an der Stelle a von der einfallenden und der reflectirten frei und breitet sich in die Luft aus.

Freilich bedingt die beschriebene Anordnung eine andere Schwierigkeit: nämlich die Wirkung, welche jetzt die zweite Grenzfläche ae auf die von der Kante a ausgehende Schwingung übt, eine Wirkung, die kaum zuverlässig zu schätzen ist, und

Digitized by Google

die deshalb eine *quantitative* Prüfung der Theorie auf dem zunächst eingeschlagenen Wege vereiteln dürfte.

Indessen besitzt bei diesem ganz neuen Phänomen auch schon eine *qualitative* Erforschung ein Interesse. Und so mag denn betont werden, dass, wenn das Licht einer electrischen Lampe nahezu normal auf die Fläche bg auffällt, ein von einem Punkt zwischen e und h aus auf die Kante a eingestelltes Auge dieselbe in hellem Lichte strahlend sieht. Es kann kaum bezweifelt werden, dass die bei der „totalen" Reflexion im zweiten Medium erregte Bewegung die Ursache dieser Lichterscheinung ist.

Die genauere Betrachtung liefert folgende Resultate:

Die Farbe des Lichtes ist von der des Lichtes der Bogenlampe durch einen Stich ins Röthlich-Gelbe sehr merklich unterschieden. Seine Intensität ist bei gegebenem Einfallswinkel am grössten, wenn das Auge nahezu der Fläche ae parallel beobachtet, und nimmt ab, wenn das Auge auf einem Kreisbogen in der Richtung nach h hin bewegt wird. Bei wachsendem Einfallswinkel zeigt sich für dieselbe Beobachtungsrichtung eine schnelle Abnahme der wahrgenommenen Intensität.

Fällt unter einem Azimuth von 45° linearpolarisirtes Licht ein, so scheint das von der Kante ausgehende Licht nahezu dieselbe Eigenschaft zu haben.

Einige dieser Wahrnehmungen lassen sich aus den Formeln für die bei der totalen Reflexion im zweiten Medium erregten Schwingungen vollständig erklären; für andere genügen dieselben noch nicht für sich allein, da die im Auge wirksame Lichtbewegung zwar eine Folge jener Schwingungen, aber nicht mit ihnen identisch ist. —

2. Das Problem der totalen Reflexion wird bekanntlich am einfachsten in complexer Form behandelt. Wir benutzen zur Darstellung des Vorganges den Neumann'schen Schwingungsvector, wählen die XY-Ebene zur Grenzfläche, die XZ-Ebene zur Einfallsebene und bestimmen die einfallende Welle durch die reellen oder die imaginären Theile der folgenden complexen Componenten:

1) $\mathfrak{u}_e = -\gamma E_p e^{iT}, \qquad \mathfrak{v}_e = +E_s e^{iT}, \qquad \mathfrak{w}_e = +\alpha E_p e^{iT},$

Digitized by Google

worin E_p, E_s die einfallenden Amplituden parallel und senkrecht zur Einfallsebene darstellen,

$$(2) \qquad \alpha = \sin\varphi, \quad \gamma = \cos\varphi, \quad T = \frac{2\pi}{\tau}\left(t - \frac{\alpha x + \gamma z}{\omega}\right)$$

ist, und φ den Einfallswinkel, τ die Periode, ω die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer ebenen homogenen Welle im ersten Medium (Glas) bezeichnet.

Dann sind im Falle totaler Reflexion die Schwingungscomponenten der gebrochenen Wellen dargestellt durch die reellen oder die imaginären Theile der Ausdrücke

$$(3) \qquad \mathfrak{u}_d = i\sqrt{\alpha^2 n^2 - 1}\,\mathfrak{D}_p e^{i\mathfrak{T}}, \quad \mathfrak{v}_d = \mathfrak{D}_s e^{i\mathfrak{T}}, \quad \mathfrak{w}_d = \alpha n \mathfrak{D}_p e^{i\mathfrak{T}},$$

wobei n das Brechungsverhältniss des ersten gegen das zweite Medium bezeichnet, und

$$(4) \qquad \mathfrak{T} = \frac{2\pi}{\tau}\left(t - \frac{\alpha n x - iz\sqrt{\alpha^2 n^2 - 1}}{\omega_0}\right)$$

ist, unter ω_0 die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer ebenen homogenen Welle im zweiten Medium (Luft) verstanden, die mit n und ω in der Beziehung steht

$$(5) \qquad n\omega = \omega_0.$$

Die Abkürzungen $\mathfrak{D}_p$ und $\mathfrak{D}_s$ haben dabei die folgenden Bedeutungen:

$$(6) \qquad \mathfrak{D}_p = E_p \frac{2\gamma(n\gamma + i\sqrt{\alpha^2 n^2 - 1})}{n^2 - 1}, \quad \mathfrak{D}_s = E_s \frac{2\gamma(\gamma + in\sqrt{\alpha^2 n^2 - 1})}{(n^2 - 1)\alpha^2 (n^2 - \gamma^2)}.$$

Damit totale Reflexion stattfinde, muss gelten

$$(7) \qquad \alpha^2 n^2 > 1.$$

Als complexe Amplituden $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{V}$, $\mathfrak{W}$ der Schwingungscomponenten u, v, w werden wir nach (3) und (4) die Ausdrücke

$$(8) \qquad \mathfrak{U} = i\sqrt{\alpha^2 n^2 - 1}\,\mathfrak{D}_p \varepsilon, \quad \mathfrak{V} = \mathfrak{D}_s \varepsilon, \quad \mathfrak{W} = \alpha n \mathfrak{D}_p \varepsilon$$

bezeichnen, in denen

$$(9) \qquad \varepsilon = e^{-\frac{2\pi z}{\lambda_0}\sqrt{\alpha^2 n^2 - 1}}$$

ist, und $\lambda_0 = \tau\omega_0$ die der Periode τ entsprechende Wellenlänge im zweiten Medium (Luft) bezeichnet.

Sind $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{Q}$ die complexen Amplituden zweier Schwingungen von der Form

$$\mathfrak{P} e^{i\mathfrak{T}} \text{ und } \mathfrak{Q} e^{i\mathfrak{T}},$$

Digitized by Google

und setzt man (unter R und d reelle Grössen verstanden)

$$\frac{\mathfrak{P}}{\mathfrak{Q}} = Re^{id}, \tag{10}$$

so stellt bekanntlich R das Verhältniss der *reellen* Amplituden beider Schwingungen und d die Phasenbeschleunigung der ersten gegen die zweite Schwingung dar.

Hieraus folgt zunächst bei Anwendung auf das Verhältniss $\mathfrak{U}/\mathfrak{W}$, dass die Schwingungscomponenten nach der X- und der Z-Axe eine Phasendifferenz von $\frac{1}{2}\pi$ besitzen, also eine elliptische Schwingung mit zur X- und Z-Axe parallelen Hauptaxen ergeben.

Ferner liefert die Anwendung auf die Verhältnisse $\mathfrak{U}/E_p$, $\mathfrak{V}/E_s$, $\mathfrak{W}/E_p$ für die reellen Amplituden U, V, W der Schwingungscomponenten nach den Coordinatenaxen die Werthe

$$\begin{gathered} U^2 = E_p^2 \frac{4\gamma^2\varepsilon^2(n^2\alpha^2-1)}{n^2-1}, \qquad V^2 = E_s^2 \frac{4\gamma^2\varepsilon^2}{(n^2-1)(\alpha^2n^2-\gamma^2)}, \\ W^2 = E_p^2 \frac{4n^2\alpha^2\gamma^2\varepsilon^2}{n^2-1}. \end{gathered} \tag{11}$$

Endlich erhält man aus dem Werth von $\mathfrak{V}/\mathfrak{W}$ für die Beschleunigung d der $\mathfrak{v}$- gegen die $\mathfrak{w}$- Componente die Beziehung

$$\operatorname{tg} d = \frac{\gamma\sqrt{\alpha^2n^2-1}}{\alpha^2 n}. \tag{12}$$

—

Um den Verlauf der Functionen U^2, V^2, W^2 einfach übersehen zu können, sind in Fig. 3 für ein Medium (1) vom Brechungsverhältniss $n = {}^3/_2$ gegen das Medium (2) die Curven construirt, welche man erhält, wenn man die Einfallswinkel φ als Abscissen, die Werthe der Ausdrücke

$$U^2/E_p^2\varepsilon^2 = \overline{U}^2, \qquad V^2/E_s^2\varepsilon^2 = \overline{V}^2, \qquad W^2/E_p^2\varepsilon^2 = \overline{W}^2 \tag{13}$$

als Coordinaten aufträgt. Ebenda finden sich auch die Curven für die Functionen $\overline{U}^2 + \overline{W}^2$ und $\overline{U}^2 + \overline{V}^2 + \overline{W}^2 = \overline{J}^2$.

$\overline{U}^2$, $\overline{V}^2$, $\overline{W}^2$ stellen die Quadrate der Amplituden dar, die bei einfallenden Amplituden $E_p = 1$, $E_s = 1$ im zweiten Medium unendlich nahe zur Grenzfläche stattfinden; da aus den Quadraten der Amplituden durch Multiplication mit $2\pi^2/\tau^2$ die Energien der Volumeneinheit entstehen, so sind $\overline{U}^2$, $\overline{V}^2$, $\overline{W}^2$ auch die specifischen Energien der Componenten nächst der Grenzfläche, welche den Energien *Eins* der einfallenden, parallel

Digitized by Google

und normal zur Einfallsebene liegenden Schwingungen entsprechen.

$\overline{U}^2 + \overline{W}^2$ ist weiter die specifische Energie für die ganze in der Einfallsebene stattfindende Schwingung, welche durch die Energie *Eins* der in der Einfallsebene stattfindenden Schwingung erregt wird, $\overline{U}^2 + \overline{V}^2 + \overline{W}^2 = J^2$ diejenigen der gesammten im zweiten Medium stattfindenden Schwingung, welche der einfallenden Gesammtenergie *Zwei* entspricht.

Die in Fig. 3 enthaltenen Curven zeigen für $\overline{U}^2$, $\overline{V}^2$, $\overline{W}^2$ sehr verschiedenen Verlauf; ebenso unterscheiden sich die Curven für die Energien der Componenten parallel und normal zur Einfallsebene $\overline{U}^2 + \overline{W}^2$ und $\overline{V}^2$ wesentlich. Besonders sei auf die ***sehr bedeutenden Werthe*** hingewiesen, welche von den $\overline{U}$, $\overline{V}$, $\overline{W}$ erreicht werden, und welche die wohl hier und da gehegte Vorstellung, als sei die bei der totalen Reflexion im zweiten Medium stattfindende Bewegung ihrer Intensität nach unbedeutend, gründlich widerlegen.

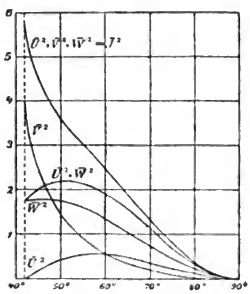


Fig. 3.

Der dem Grenzwinkel $\varphi = 42^0$ entsprechende Werth $\overline{V} = 4$ sagt z. B. aus, dass hier die zur Einfallsebene normale Schwingungscomponente in der gebrochenen Welle eine doppelt so grosse Amplitude besitzt, als in der einfallenden; ebenso ergiebt sich aus dem gleichzeitig stattfindenden $\overline{W}^2 = 1{,}8$ für die Componente normal zur Grenzfläche das 4/3 fache der ganzen in der Einfallsebene liegenden einfallenden Amplitude.

Dies erklärt sich sehr einfach folgendermaassen. Nach den allgemeinen Bedingungen des Ueberganges für den Neumann'schen Vector müssen die parallelen Componenten der Schwingungen im ersten und im zweiten Medium nächst der Zwischengrenze einander gleich werden, d. h., es muss in sogleich verständlicher Bezeichnung gelten:

$$\overline{u_e} + \overline{u_r} = \overline{u_d}, \qquad \overline{v_e} + \overline{v_r} = \overline{v_d}, \qquad \overline{w_e} + \overline{w_r} = \overline{w_d}.$$

Nun ist bei dem Einfall unter dem Grenzwinkel bereits

Digitized by Google

totale Reflexion vorhanden, zugleich aber die Phasendifferenz zwischen einfallender und reflectirter Welle noch verschwindend. Demgemäss wird hier

$$\overline{u_r} = -\overline{u_e}, \qquad \overline{v_r} = \overline{v_e}, \qquad \overline{w_r} = \overline{w_e},$$

woraus dann folgt

$$\overline{U} = 0, \qquad \overline{V} = 2E_s, \qquad \overline{W} = 2E_p \sin\varphi;$$

dies ergiebt dann in der That

$$\overline{V}^2 = 4E_s^2, \qquad \overline{W}^2 = 1{,}8E_p^2.$$

Bei grösserem Einfallswinkel werden die numerischen Beziehungen complicirter, da dann zwischen den einfallenden und den reflectirten Wellen Phasendifferenzen eintreten.

Die Gleichung (12) für die einfallendem linearpolarisirten Licht entsprechende Phasendifferenz d zwischen den beiden in der gebrochenen Wellenebene liegenden Schwingungscomponenten v und w ist insofern von Interesse, als sie für diese Grösse denselben bekannten Ausdruck ergiebt, der für die *Hälfte* der Phasendifferenz zwischen den reflectirten Componenten gilt. Vom Grenzwinkel beginnend steigt demgemäss d von Null an schnell bis zu seinem bei ca. 50° Einfallswinkel erreichten Maximum von rund $2\pi/16$ an und fällt dann langsamer, um bei streifendem Einfall wieder zu verschwinden; d bleibt sonach immer sehr klein und die beiden Componenten v und w geben zusammen elliptisch polarisirtes Licht von sehr gestreckter Bahn, das als nahezu linearpolarisirt gelten kann.

3. Was nun *die bei der oben beschriebenen Anordnung wirklich beobachtete Schwingung* angeht, so vermag die Analysis, wie es scheint, gegenwärtig deren Gesetze noch nicht abzuleiten. Am nächsten läge wohl die Auffassung des Problemes als eines Falles von *Beugung*, insofern die letzte ungestörte ebene, inhomogene Welle im zweiten Medium, die in Fig. 2 durch die Gerade ai angedeutet ist, als Lichtquelle für den Raum zwischen ihr und der Prismenfläche ae angesehen werden darf. Indessen dürften der strengen Behandlung auch des so modificirten Problemes zunächst noch ziemliche Schwierigkeiten entgegenstehen. Gegen seine angenäherte Lösung mit Hülfe des Huyghens'schen Principes erheben sich dagegen principielle Bedenken. Denn die Anwendbarkeit dieser Methode ist nicht

Digitized by Google

durch allgemeine theoretische Ueberlegungen zu begründen, sondern muss durch die Beobachtung erwiesen werden. Für den hier vorliegenden Fall fehlen aber Analoga im Bereiche der bisher behandelten Beugungsprobleme durchaus. Jene benutzten wesentlich homogene transversale Wellen, während hier überaus inhomogene Wellen mit longitudinalen Schwingungscomponenten die Lichtquelle bilden. Ueberdies ist die Rolle, welche die Grenzebene ae bei dem Vorgang spielt, ziemlich unklar. Wollte man sie als vollständig reflectirend einführen — wie das bei nahezu streifender Reflexion der allein wirksamen innersten Theile der leuchtenden Welle ai plausibel ist —, d. h., wollte man neben ai einfach das Spiegelbild ak (vgl. Fig. 2) als Lichtquelle benutzen und dann das Prisma ganz fortdenken. so käme man auf eigenthümliche Schwierigkeiten. Denn die ursprüngliche Welle ai und die reflectirte ak müssten nach allen Lichttheorien mit einer Phasendifferenz von π schwingen, sie müssten sich also, da die wirksamsten Theile beider unmittelbar aneinander liegen, bezüglich der ausgesandten Schwingungen im wesentlichen zerstören. Dies erscheint einmal deshalb unmöglich, weil die Energie der beiden Schwingungen nicht spurlos verschwinden kann, es widerlegt sich aber auch durch den Umstand, dass, wenn man nach dieser Methode die Wirkung einer zwischen a und e gelegenen Wellenebene $a'i'$ auf eine Stelle zwischen a und a' berechnen wollte, ein mit der hier ja durchführbaren *strengen* Theorie im Widerspruch stehendes Resultat folgen würde. Hiernach ist eine einigermaassen befriedigende *quantitative* Bestimmung der von den inhomogenen Wellen zwischen a und b in den Raum eh fortgepflanzten Bewegung, und somit der dort wahrnehmbaren Vorgänge, zunächst wohl nicht ausführbar. —

Was sich nach der Seite der *Qualität* aussagen lässt, dürfte etwa folgendes sein. Da in den inhomogenen Wellen die Schwingung nur innerhalb einer überaus schmalen Zone nächst der Fläche ab einen merklichen Werth hat, — der Factor ε in den Ausdrücken (11) für die Amplituden ist bei einem Einfallswinkel von 60° für $z = \lambda_0$ bereits $= 1/400$ — so sind erhebliche Interferenzerscheinungen nicht zu erwarten, und die an jeder Stelle wahrgenommene Intensität wird ungefähr der Gesammtenergie der Schwingung, welche sich in einem über der Flächeneinheit der Grenzfläche ab construirten Prisma be-

Digitized by Google

findet und als *Flächendichte* der Energie bezeichnet werden kann, parallel gehen. Da die auf die Volumeneinheit bezogene Schwingungsenergie — die *Raumdichte* der Energie — für jede Componente durch das Quadrat von deren Amplitude mal $2\pi^2/\tau^2$ gegeben ist, so erhält man die oben charakterisirten Energiedichten für die $\mathsf{A}^2, \mathsf{B}^2, \Gamma^2$ Componenten u, v, w, indem man bildet

$$(14)\quad \mathsf{A}^2 = \frac{2\pi^2}{\tau^2}\int_0^\infty U^2\,dz,\quad \mathsf{B}^2 = \frac{2\pi^2}{\tau^2}\int_0^\infty V^2\,dz,\quad \Gamma^2 = \frac{2\pi^2}{\tau^2}\int_0^\infty W^2\,dz.$$

Beachtet man, dass die U, V, W von z nur vermöge des Factors ε abhängen, so ergiebt sich sogleich

$$(15)\quad \begin{cases} \mathsf{A}^2 = E_p^2\,\dfrac{2\pi\lambda_0}{\tau^2}\,\dfrac{\gamma^2(n^2a^2-1)}{(n^2-1)\sqrt{n^2a^2-1}}, \\ \mathsf{B}^2 = E_s^2\,\dfrac{2\pi\lambda_0}{\tau^2}\,\dfrac{\gamma^2}{(n^2-1)(a^2n^2-\gamma^2)\sqrt{n^2a^2-1}}, \\ \Gamma^2 = E_p^2\,\dfrac{2\pi\lambda_0}{\tau^2}\,\dfrac{(n^2a^2\eta^2}{(n^2-1)\sqrt{n^2a^2-1}}. \end{cases}$$

Die Flächendichte der Gesammtenergie, welche wir als für die wahrgenommene Intensität maassgebend betrachten, ist dann gegeben durch

$$(16)\quad \Delta^2 = \mathsf{A}^2 + \mathsf{B}^2 + \Gamma^2.$$

Bei einfallendem natürlichen Licht wird $E_p^2 = E_s^2 = E^2$, und es erhält demgemäss die Raumdichte δ_e der einfallenden Energie den Werth

$$(17)\quad \delta_e^2 = \frac{4\pi^2}{\tau^2}E^2.$$

Der Verlauf der vier Functionen

$$A^2 = \mathsf{A}^2\tau^2/2\pi\lambda_0 \,.\, E_p^2,$$
$$B^2 = \mathsf{B}^2\tau^2/2\pi\lambda_0 \,.\, E_p^2,$$
$$C^2 = \Gamma^2\tau^2/2\pi\lambda_0 \,.\, E_p^2$$

und $A^2 + B^2 + C^2 = D^2$

ist für $n = 3/2$ in Figur 4 graphisch dargestellt, wobei wieder die Werthe des Einfallswinkels φ die Abscissen bilden. Dass B^2, C^2, und somit D^2,

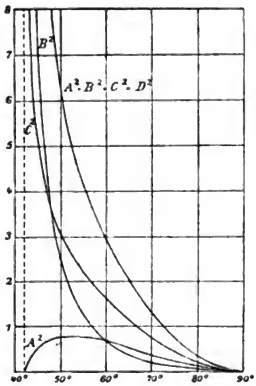


Fig. 4.

Digitized by Google

für den Grenzwinkel $\varphi = 42^0$ unendlich ausfallen, rührt davon her, dass in diesem Falle die gebrochene Welle noch homogen, ε also $= 1$ ist. Betrachtet man D^2 als für die in beliebiger Richtung wahrgenommene Intensität maassgebend, so ergiebt sich für letztere ein schnelles Abnehmen mit wachsendem Einfallswinkel, wie das die Beobachtung gleichfalls zeigt.

Setzt man einfallendes natürliches Licht voraus, schreibt demgemäss Δ^2 in der Form

$$\Delta^2 = \frac{4\pi^2 \lambda_0 D^2 E^2}{2\pi r^2} = \frac{\lambda_0 D^2 \delta_e^2}{2\pi} \tag{18}$$

und beachtet, dass D^2 nur wenig mit der Farbe variirt, so erkennt man, dass in den im zweiten Medium fortgepflanzten Schwingungen die Farben mit *grossen* Wellenlängen relativ stärker auftreten, als die mit *kleinen*. Bei einfallendem weissen Licht wird sonach das im zweiten Medium vorhandene einen Stich ins Röthliche besitzen, wie dies die Beobachtung in der That sehr auffällig ergiebt.

Das Product $\lambda_0 \delta_e^2$ stellt die Energie dar, welche in einer Schicht vom Querschnitt Eins und der Dicke λ_0 der einfallenden Wellen enthalten ist. Die Schwingungsenergie Δ^2, die sich im zweiten Medium über der Einheit der Grenzfläche $a\,b$ befindet, ist hiervon der $D^2/2\pi$-te Theil. Man darf hieraus schliessen, dass die letzte ungestörte Welle $a\,i$ im zweiten Medium nach dem Raume $e\,h$ hin ungefähr ebenso leuchtet, wie ein vom einfallenden Licht beleuchteter Spalt von der Breite $\beta = \lambda_0 D^2/2\pi$. Bei einem Einfallswinkel von 60^0 würde hieraus nahezu $\beta = \frac{1}{2}\lambda_0$, bei einem von 45^0 dagegen etwa $\beta = 2\lambda_0$ folgen. Das wirkliche Aussehen der Prismenkante scheint einer solchen Grössenordnung nicht zu widersprechen.

4. Es schien mir nützlich, den Einfluss der voraussichtlich die inhomogene Welle reflectirenden Fläche $a\,e$ (Fig. 2) dadurch näher aufzuklären, dass deren Winkel gegen die total reflectirende Fläche $a\,b$ verändert wurde. Freilich war, wenn der Grundgedanke der oben dargestellten Anordnung, die totale Reflexion an den *beiden* Ebenen $a\,e$ und $a\,b$, festgehalten werden sollte, für eine solche Aenderung nur ein geringer Spielraum gewährt. Eine *Vergrösserung* des Winkels $e\,a\,b$ bei festgehaltener Fläche $a\,e$ müsste voraussichtlich die störende

Digitized by Google

Wirkung der Fläche $a\,e$ vermehren und erschien daher wenig aussichtsreich; eine *Verkleinerung* war nur innerhalb höchstens 20^0 ausführbar und führte zu mehr und mehr streifender Incidenz, also nach p. 195 zu einer mehr und mehr geschwächten Welle im zweiten Medium.

Da indessen die Beobachtung die erwartete Erscheinung in grosser Deutlichkeit ergeben hatte, so liess ich nunmehr die Forderung einer totalen Reflexion an der Fläche $a\,e$ vollständig fallen, selbst auf die Gefahr hin, die Reinheit des Phänomens dadurch ein wenig zu beeinträchtigen. Eine einfache geometrische Ueberlegung zeigt, wie man die Anordnung zu treffen hat, damit dieStörung am wenigstens ins Gewicht fällt.

Denkt man die Kante bei a durch eine feine Cylinderfläche ersetzt, wie das der Wirklichkeit entspricht, und bestimmt man den Winkelraum $\delta\psi$, über den ein von der concaven Seite einfallendes paralleles Strahlenbündel von der Breite $\delta\beta$ sich bei gewöhnlicher Brechung ausbreitet, so erhält man die Formel

$$\delta\psi = \frac{n\cos\varphi_1 - \cos\varphi_2}{\cos\varphi_1\cos\varphi_2}\,\frac{\delta\beta}{\varrho}.$$

Hierin bezeichnet φ_1 den Einfalls-, φ_2 den Brechungswinkel und ϱ den Krümmungsradius des Cylinders an der Stelle, wo das Strahlenbündel ihn durchsetzt. ϱ darf als überall auf dem Cylinder endlich und überdies als sehr klein angesehen werden. $\delta\psi/\delta\beta$ wird nach dieser Formel unendlich gross, wenn $\varphi_2 = \frac{1}{2}\pi$ ist, d. h. für den unter dem Grenzwinkel einfallenden Strahl. In diesem Fall ist also das durch gewöhnliche Brechnng aus dem Prisma austretende Licht vollkommen wirkungslos; es hat demgemäss auch eine nur schwache Wirkung, wenn der Einfallswinkel dem Grenzwinkel nahe liegt.

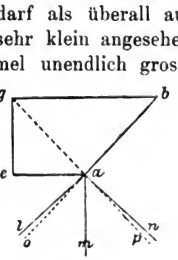


Fig. 5.

Stellt man also ein Prisma von der in Fig. 5 gezeichneten Form $a\,b\,g\,e$ her, wo der Winkel bei a 135^0 beträgt, und lässt man Licht normal auf die Fläche $b\,g$ auffallen, so erfüllt der durch die „Kante" bei a in gewöhnlicher Brechung austretende Strahlenfächer den Winkelraum $l\,a\,m$, wobei $\angle\, l\,a\,e = 42^0$, $\angle\, m\,a\,e = 90^0$ ist; die Lichtintensität

Digitized by Google

nimmt in ihm von m nach l zu Null ab. Der Winkelraum eal ist also von regelmässig gebrochenem Licht vollkommen, lao sehr nahezu frei.

Bei dem rechtwinkelig-gleichschenkeligen Prisma abg ist unter analogen Umständen allein der Winkelraum lan mit der Oeffnung 96° von regelmässig gebrochenem Licht erfüllt, das nunmehr in der Nähe der *beiden* Grenzlinien al und an verschwindende Intensität besitzt. In beiden Fällen würde also eine Beobachtung in dem Winkelraum eal vollkommen reinliche Verhältnisse, bei feinzugeschärfter Kante a innerhalb lam wenig und nahe der Grenze al fast gar nicht gestörte vorfinden. Die Wirkung der zweiten Grenzfläche ae bez. ag des Prismas würde dabei aber auf das äusserste reducirt, wahrscheinlich vollständig eliminirt sein.

Die Firma Carl Zeiss in Jena hat mir zwei Prismen der vorbeschriebenen Gestalten $abge$ und abg angefertigt, und ich habe sie in der früheren Weise der Beobachtung unterworfen. Dass die Kanten bei a sehr fein zugeschärft waren, ergab sich aus deren Anblick, wenn durch beide anliegende Flächen Licht in gewöhnlicher Brechung hindurchtrat; sie erschienen dann, aus den Winkelräumen lam bez. lan betrachtet, nur wenig leuchtend. Doch zeigte sich hierbei die Kante mit dem Winkel 90° weniger rein, als die vom Winkel 135°, und letztere wurde wiederum von der Kante des oben beschriebenen Prismas mit dem Winkel 160° übertroffen. Offenbar brechen beim Schleifen einer Kante um so leichter kleine Stücke aus, je kleiner der Kantenwinkel ist.

Fiel Licht normal auf die Fläche bg, und somit unter 45° auf die Fläche ab, sodass es an letzterer total reflectirt wurde, so trat die oben beschriebene Wirkung der im zweiten Medium fortgepflanzten Welle mit ausserordentlicher Deutlichkeit hervor; die Kante a leuchtete anscheinend am stärksten in der Richtung ao der Fortpflanzung jener Welle. Verkleinerte man den Einfallswinkel auf ab, so nahm die Lichtintensität bedeutend zu und war in der Nähe des Grenzwinkels so stark, dass man auf einer in einigen Centimeter Abstand vorgehaltenen matten Glasscheibe einen deutlichen Lichtschein wahrnehmen konnte. Derselbe war am hellsten in der Nähe der Richtung ao und nahm nach al hin schnell, nach am hin langsamer

Digitized by Google

an Stärke ab. Die gleiche Beobachtung liess sich mit dem in Fig. 2 dargestellten Prisma anstellen, indem man das Licht nicht wie früher durch die Fläche gb, sondern durch ge eintreten liess.

Vielleicht gestattet die im Vorstehenden beschriebene und zunächst nur theoretisch interessante Erscheinung auch eine *praktische* Verwendung.

Wenn die bei totaler Reflexion im zweiten Medium fortgepflanzten ebenen Wellen nur innerhalb eines äusserst schmalen Bereiches (innerhalb kleiner Bruchtheile einer Wellenlänge) eine sehr grosse Intensität (fast bis zum Dreifachen der einfallenden) besitzen, so liegt es nahe, sie bei Spectralapparaten und ähnlichen Instrumenten an Stelle der von den Spalten ausgehenden Wellen zu verwenden. Strahlenbündel von solcher Feinheit sind durch Spalten bekanntlich nur sehr unvollkommen zu erhalten; das zeigen u. a. die zahlreichen Horizontalstreifen, die bei sehr engen Spalten das Spectrum durchziehen.

Angestellte Versuche scheinen mir die Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Methode dargethan zu haben. Wurde an Stelle des Spaltes eines Spectrometers die Kante a eines der oben beschriebenen Prismen gebracht, sodass die Fläche ba die Axe des Collimatorrohres enthielt, und wurde Sonnenlicht nahezu unter dem Grenzwinkel auf diese Fläche geleitet, so erschien ein ausgezeichnet schönes Spectrum. Wie zu erwarten, leistete dabei das Prisma 1 mit dem Winkel 160° das Vollkommenste, das Prisma 3 mit einem Winkel von ca. 90° das Geringste.

Göttingen, Juli und August 1898.

Zusatz. Hr. Quincke hat die Freundlichkeit gehabt, mich nach dem Erscheinen der vorstehenden Notiz auf einen zuerst von Hrn. Ditscheiner[1]) angestellten und von ihm mit gleichem Resultat wiederholten Versuch aufmerksam zu machen, den er durch die oben beschriebene Wirkung der bei totaler Reflexion im zweiten Medium erregten Schwingung erklärt, während Hr. Ditscheiner sich jeder Deutung enthält.

1) L. Ditscheiner, Sitzungsber. der k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Wien (2) **60.** p. 584. 1870.

Digitized by Google

Der Versuch ist folgender: Wenn man in die Hypotenusenfläche eines Glasprismas ein Gitter so einritzt, dass seine Furchen den brechenden Kanten parallel verlaufen, so erregt eine ebene Welle, die im Innern des Prismas auf die Hypotenusenfläche auffällt, im äusseren Raum ein Beugungsspectrum auch dann, wenn der Einfallswinkel den Grenzwinkel der totalen Reflexion übertrifft.

Es ist in der That wahrscheinlich, dass an dieser Erscheinung die im zweiten Medium (Luft) gegen die Furchen hinlaufende und dort gewissermaassen frei werdende Welle, deren Wirkung oben unter 1 in einfachster Weise gezeigt ist, einen Antheil hat. Indessen dürften sie hier doch nicht für sich *allein* ins Spiel treten. Die Furchen des Gitters sind ebenso, wie das oben von den Prismenkanten ausgeführt ist, feine Cylinderflächen, und es wird daher durch sie hindurch von einer auf die Hypotenusenfläche des Prismas auffallenden Welle ein Theil durch gewöhnliche Brechung in die Luft austreten, auch wenn an den ungeritzten Theilen totale Reflexion stattfindet. Dieser Theil wird um so grösser sein, je grösser der von den Furchen bedeckte Theil der geritzten Fläche ist. Er wird besonders bei grösseren Winkeln der interferirenden Strahlen gegen die Prismenfläche zur Geltung kommen, wo, wie oben ausgeführt, die Wirkung der durch totale Reflexion im zweiten Medium erregten Welle sehr schwach ist. Man könnte vielleicht durch geeignete Abänderung der Umstände über das quantitative Verhältniss dieser beiden zusammenwirkenden Vorgänge Aufklärung erhalten; indessen dürfte das Interesse der Frage nicht im Verhältniss stehen zu der zu ihrer Beantwortung aufzuwendenden Mühe.

Göttingen, October 1898.

(Eingegangen 31. October 1898.)

Digitized by Google

11. *Bemerkung über die Grösse der Spannungen und Deformationen, bei denen Gleitschichten im Kalkspath entstehen; von W. Voigt.*

(Mitgetheilt aus den Göttinger Nachr. Heft 2, 1898.)

So lebhaftes Interesse die räthselhafte Erscheinung, die man als das Auftreten von Gleitschichten bezeichnet, zu erwecken geeignet ist, so fehlt es doch bisher an einer zahlenmässigen Feststellung der Umstände, unter denen sie eintritt. Die gewöhnlichen Methoden zur Darstellung von Gleitschichten, die überaus complicirte Deformationen der Krystalle ins Werk setzen, gestatten solche Messungen auch nicht; indessen kann man leicht eine Anordnung finden, welche jenen Uebelstand nicht besitzt. Es genügt hierzu, ein rechtwinkliges Parallelepiped der zu untersuchenden Substanz von geeigneter Orientirung gegen die krystallographischen Axen gleichförmigen, allmählich anwachsenden normalen Drucken gegen ein Flächenpaar zu unterwerfen und den Gesammtdruck P zu bestimmen, bei dem die erste Gleitschicht entsteht. Unter der Annahme, dass bei diesem Vorgang das Parallelepiped homogen deformirt wird, kann man dann, falls die Elasticitätsmoduln der beobachteten Substanz bekannt sind, die Spannungs- und Deformationsverhältnisse berechnen, die beim Auftreten der ersten Gleitschicht vorhanden waren. Dabei ist übrigens eine *streng* homogene Deformation nicht erforderlich; denn die Verschiebung einer ganzen Schicht hängt höchst wahrscheinlich von dem *mittleren*, längs derselben herrschenden Zustand ab, und wenn die Gleitschicht das gepresste Parallelepiped so durchsetzt, dass ihre Begrenzung ringsum in dessen freien Seitenflächen liegt, so ist bei *mässigen* Abweichungen von der Homogenität der mittlere Spannungszustand in ihr offenbar sehr nahe derselbe, der aus dem ausgeübten Gesammtdruck P bei *homogener* Deformation folgen würde.

Bei der Aufstellung der Formeln wollen wir uns sogleich auf den Fall eines Krystalles der holoedrischen Gruppe des

Digitized by Google

rhomboedrischen Systemes beschränken, welcher der Kalkspath angehört. Die dreizählige krystallographische Hauptaxe werde zur Z^0-Axe, eine der zweizähligen Nebenaxen zur X^0-Axe gewählt, die $+ Y^0$-Axe trete aus einer der Flächen des Spaltungsrhomboeders aus, welche die $+ Z^0$-Axe umgeben. Dann liegt bekanntlich das eine System von Gleitflächen normal zur $Y^0 Z^0$-Ebene und unter einem Winkel von $+ 26^0 15'$ gegen die $X^0 Y^0$-Ebene geneigt.

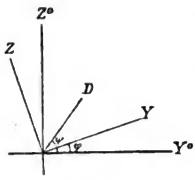


Fig. 1.

Wir wählen eine zu diesen Gleitflächen parallele Ebene zur XY-Ebene eines zweiten Coordinatensystemes, dessen X-Axe und YZ-Ebene mit der X^0-Axe und Y^0Z^0-Ebene des oben definirten Hauptaxensystemes zusammenfällt. Der Vorgang des Gleitens stellt sich dann dar als eine homogene Deformation mit den Componenten $U = 0$, $V = kz$, $W = 0$ nach den Axen X, Y, Z, wobei k für Kalkspath den Werth 0,656 besitzt. Wegen dieser einfachen Ausdrücke für U, V, W empfiehlt es sich, auch die das Gleiten bedingenden (elastischen) Spannungen und Deformationen auf das Hülfsaxensystem XYZ zu beziehen.

Sind die beiden gedrückten Flächen des beobachteten Parallelepipeds normal zur Y^0Z^0-Ebene, so liegt der Gesammtdruck P und sein auf die Flächeneinheit des Querschnittes Q kommender Antheil $D = P/Q$ in der Y^0Z^0-Ebene, also auch in der YZ-Ebene.

Setzt man kurz

$$\cos(D, Y) = \beta, \quad \cos(D, Z) = \gamma,$$

so gilt für die in bekannter Weise bezeichneten Druckcomponenten nach dem Axensystem XYZ:

$$(1) \quad X_x = 0, \; Y_y = D\beta^2, \; Z_z = D\gamma^2, \; Y_z = D\beta\gamma, \; Z_x = 0, \; X_y = 0.$$

Um die Deformationscomponenten nach denselben Axen zu berechnen, ist es vortheilhaft, zunächst die nach den Hauptaxen X^0, Y^0, Z^0 zu bilden, da jene mit den bezüglichen Drucken am einfachsten durch die sechs Elasticitätsmoduln s_{hk} der Substanz verknüpft sind. Es gilt nämlich

Digitized by Google

$$(2)\quad \begin{cases} -x_x^0 = s_{11}X_x^0 + s_{12}Y_y^0 + s_{13}Z_z^0 + s_{14}Y_z^0, \\ -y_y^0 = s_{12}X_x^0 + s_{11}Y_y^0 + s_{13}Z_z^0 - s_{14}Y_z^0, \\ -z_z^0 = s_{13}X_x^0 + s_{13}Y_y^0 + s_{33}Z_z^0, \\ -y_z^0 = s_{14}X_x^0 - s_{14}Y_y^0 \qquad\qquad - s_{44}Y_z^0, \\ -z_x^0 = s_{44}Z_x^0 + 2s_{14}X_y^0, \\ -x_y^0 = 2s_{14}Z_x^0 + 2(s_{11}-s_{12})X_y^0. \end{cases}$$

Nun seien die Richtungscosinus von X, Y, Z und D gegen die Hauptaxen X^0, Y^0, Z^0 durch folgendes Schema gegeben:

$$(3)\quad \begin{array}{c|cccc} & X & Y & Z & D \\ \hline x^0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ y^0 & 0 & \beta_2 & -\gamma_2 & \beta_0 \\ z^0 & 0 & \gamma_2 & \beta_2 & \gamma_0 \end{array}.$$

Dann gilt einerseits

$$(4)\quad X_x^0 = 0,\ Y_y^0 = D\beta_0^2,\ Z_z^0 = D\gamma_0^2,\ Y_z^0 = D\beta_0\gamma_0,\ Z_x^0 = 0,\ X_y^0 = 0,$$

andererseits

$$(5)\quad \begin{cases} x_x = x_x^0, \\ y_y = y_y^0\beta_2^2 + z_z^0\gamma_2^2 + y_z^0\beta_2\gamma_2, \\ z_z = y_y^0\gamma_2^2 + z_z^0\beta_2^2 - y_z^0\beta_2\gamma_2, \\ y_y = -(y_y^0 - z_z^0)2\beta_2\gamma_2 + y_y^0(\beta_2^2 - \gamma_2^2), \\ z_x = z_x^0\beta_2 - x_y^0\gamma_2,\ x_y = z_z^0\gamma_2 - x_y^0\beta_2. \end{cases}$$

Die Werthe (2) und (4) sind nun mit den Formeln (5) zu combiniren, um die gesuchten Deformationsgrössen $x_x, \ldots x_y$ zu erhalten. Die Resultate lauten folgendermaassen:

$$(6)\quad \begin{cases} -x_x = D(s_{12}\beta_0^2 + s_{13}\gamma_0^2 - s_{14}\beta_0\gamma_0), \\ -y_y = D[\beta_2^2(s_{11}\beta_0^2 + s_{13}\gamma_0^2 - s_{14}\beta_0\gamma_0) \\ \quad + \gamma_2^2(s_{13}\beta_0^2 + s_{33}\gamma_0^2) + \beta_2\gamma_2(-s_{14}\beta_0^2 + s_{44}\beta_0\gamma_0)], \\ -z_z = D[\gamma_2^2(s_{11}\beta_0^2 + s_{13}\gamma_0^2 - s_{14}\beta_0\gamma_0) \\ \quad + \beta_2^2(s_{13}\beta_0^2 + s_{33}\gamma_0^2) - \beta_2\gamma_2(-s_{14}\beta_0^2 + s_{44}\beta_0\gamma_0)], \\ -y_z = D[-2\beta_2\gamma_2(s_{11}\beta_0^2 + s_{13}(\gamma_0^2 - \beta_0^2) - s_{33}\gamma_0^2 - s_{14}\beta_0\gamma_0) \\ \quad + (\beta_2^2 - \gamma_2^2)(-s_{14}\beta_0^2 + s_{44}\beta_0\gamma_0)], \\ -z_x = 0,\ -x_y = 0. \end{cases}$$

Digitized by Google

Für die Verschiebungscomponenten u, v, w eines beliebigen Punktes des Krystalles kann man hiernach schreiben

$$(7) \qquad u = x_z . x, \quad v = y_y . y + y_z . z, \quad w = z_z . z;$$

dabei ist für den Coordinatenanfang u, v und für alle Punkte der XY-Ebene w gleich Null angenommen.

Von den Ausdrücken (6) interessirt in erster Linie der für y_z, da seine numerische Berechnung und die Vergleichung der während der Spannung geltenden Formel $v = y_y . y + y_z . z$ mit der nach vollendetem Gleiten gültigen $V = kz$ eine deutliche Vorstellung davon gewährt, inwieweit die vorhergehende Deformation das schliessliche Gleiten vorbereitet.

Führen wir gemäss der obigen Figur 1 die Winkel

$$D, Y^0 = \psi, \quad Y, Y^0 = \varphi$$

ein, so lässt sich der Ausdruck für y_z leicht auf die folgende, zur numerischen Berechnung geeignete Form bringen

$$(8) \quad y_z = \tfrac{1}{2} D [\sin 2\varphi \, ((s_{11} + s_{33}) + (s_{11} - s_{33} - 2s_{13}) \cos 2\psi - s_{14} \sin 2\psi) + \cos 2\varphi \, (s_{14} (1 + \cos 2\psi) - s_{44} \sin 2\psi)].$$

Für Kalkspath ist $\varphi = 26^0 15'$; ausserdem folgt aus Elasticitätsbeobachtungen[1])

$$s_{11} = 11{,}14 . 10^{-8}, \; s_{33} = 17{,}13 . 10^{-8}, \; s_{44} = 39{,}52 . 10^{-8},$$
$$s_{13} = -4{,}24 . 10^{-8}, \; s_{14} = 8{,}98 . 10^{-8},$$

wobei der Druck als in Grammen pro Quadratmillimeter gemessen vorausgesetzt ist; die Benutzung dieser Werthe — von vornherein vielleicht bedenklich — wird nachträglich dadurch gerechtfertigt, dass die in unserem Fall stattfindenden Deformationen sich ausserordentlich klein ergeben. Aus den angegebenen Zahlen folgt:

$$(9) \quad \begin{cases} y_z = \tfrac{1}{2} D . 10^{-8} [0{,}794 (11{,}14 + 17{,}13 \cos 2\psi - 8{,}98 \sin 2\psi) \\ \quad + 0{,}609 (8{,}98 (1 + \cos 2\psi) - 39{,}52 \sin 2\psi)] \\ \quad = \tfrac{1}{2} D . 10^{-8} [14{,}3 + 19{,}1 . \cos 2\psi - 31{,}2 \sin 2\psi]. \; — \end{cases}$$

Die Beobachtungen, die ich mit Unterstützung der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften durchgeführt habe, sind an Präparaten angestellt worden, die Dr. W. Steeg und Reuter in

1) W. Voigt, Wied. Ann. **39**. p. 412. 1890.

Digitized by Google

Bad Homburg für mich angefertigt hatten. Es waren rechteckige Prismen, deren eine Kante etwa 10 mm lang war, während die anderen 5 — 6 mm betrugen. Das zu beobachtende Parallelepiped wurde mit seiner Längskante aufrecht gestellt, oben und unten mit Lederplättchen armirt und dann einem verticalen Druck ausgesetzt. Dieser Druck wurde mittels einer Hebelvorrichtung erzeugt, deren Belastung durch zufliessendes Quecksilber allmählich gesteigert werden konnte. Die erhaltenen Resultate weichen nicht unbedeutend voneinander ab, wie das nach dem allgemein bei Festigkeitsbeobachtungen Wahrgenommenen nicht anders zu erwarten war. Indessen beeinträchtigt die Unsicherheit der definitiven Zahlen um 10 — 20 Proc., wie man sehen wird, die zu ziehenden Folgerungen nicht wesentlich.

Die *erste* Gattung von Präparaten lag mit ihrer Längskante um 24° 36′ gegen die erzeugten Gleitschichten geneigt, sodass bei ihnen der Winkel ψ rund 1° 40′ betrug. Der Werth von D, bei dem die erste Gleitschicht erschien, betrug bei der am glättesten verlaufenden Beobachtung ca $14 . 10^3$ g pro Quadratmillimeter.

Hieraus folgt für die scheerende Druckcomponente F_z nach (1) der Werth $\frac{1}{2} 14 . 10^3 . \sin 49^0 12'$, d. h. $3{,}2 . 10^3$, — ein Betrag, der (z. B. bei Drillungen) gegen andere als Gleitflächen sehr wohl wirken kann, ohne ein Abscheeren hervorzurufen..

Für die Schiebung y_z erhält man nach (9) den Werth

$$y_z = 0{,}00022.$$

Seine ausserordentliche Kleinheit beweist, dass es in der That unbedenklich war, zu seiner Berechnung die aus den Elasticitätsbeobachtungen abgeleiteten Werthe der Elasticitätsmoduln zu benutzen.

Die *zweite* Gattung von Präparaten lag mit ihrer Längskante um 45° gegen die erzeugte Gleitfläche geneigt, sodass der Winkel ψ gleich — 18° 45′ war.

Der hier erhaltene Werth von D betrug im Mittel ca. $15 . 10^3$ g pro Quadratmillimeter.

Dem entspricht eine scheerende Druckcomponente F_z gleich $\frac{1}{2} 15 . 10^3 \sin 90^0$, d. h. $7{,}5 . 10^3$, ein Betrag, der mehr wie doppelt so gross ist, als der vorhin erhaltene.

Digitized by Google

Für die Schiebung ergiebt die Formel (9) hier

$$y_z = 0{,}00037.$$

Die Abweichung zwischen den verschiedenen Werthen Y_z und y_z ist keineswegs allein auf die Unsicherheit der Beobachtungen zurückzuführen. Die wahren Bedingungen für das Entstehen von Gleitschichten sind bisher noch ganz unbekannt, und es ist ebensowenig wahrscheinlich, dass sie nur einen bestimmten Werth der scheerenden Kraft, als dass sie nur einen solchen der Schiebung nach der Gleitfläche verlangen. Ich weise dazu auf die analoge Unsicherheit betreffs des Gesetzes der Festigkeit isotroper Körper hin.[1])

Das Hauptinteresse der erhaltenen Zahlen liegt in der Grössenordnung von y_z, die wir durch die Formel

$$y_z\,(=)\,0{,}0003$$

andeuten wollen.

Die zunächst liegende, allein an die geometrischen Verhältnisse anknüpfende Vorstellung über das Zustandekommen einer Gleitschicht, — die vielleicht hier und da auch factisch gehegt wird — würde wohl folgende sein. Sei in nebenstehender Fig. 2, die einen zur Symmetrieebene YZ parallelen Schnitt eines Kalkspathspaltungsstückes wiedergiebt, unter a eine sehr dünne Schicht in ihrer ursprünglichen Position dargestellt, unter c dagegen so, wie sie sich nach dem Gleiten zeigt. Dann möchte man vermuthen, dass zum Zwecke der Umwandlung die Schicht zunächst in die unter b verzeichnete Position gebracht werden müsste, wo sie sich auf der labilen Grenze zwischen den beiden stabilen Zuständen a und c zu befinden scheint. Eine kleine Abweichung nach der einen oder nach der anderen Seite sollte dann das Gleiten nach a oder nach c hin bewirken.

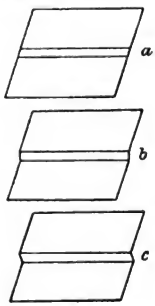


Fig. 2.

Unsere Resultate zeigen, dass der Vorgang sich in Wirklichkeit ganz anders abspielt. Während bei der soeben ge-

1) W. Voigt, Wied. Ann. **53.** p. 43. 1894.

Digitized by Google

schilderten Vorstellung eine Drehung der seitlichen Begrenzungslinien der betrachteten dünnen Schicht um rund 19° erforderlich wäre, um das Gleiten einzuleiten, zeigt der erhaltene Werth

$$y_z\,(=)\,0{,}0003,$$

dass diese Drehung in Wirklichkeit nur etwa eine Bogenminute beträgt. Eine Drehung in der entgegengesetzten Richtung von demselben Betrag reicht somit auch aus, um die Schicht aus der zweiten Position c in die erste a zurückzuführen. Zwischen diesen beiden durch Drehungen aus den stabilen Gleichgewichtslagen erreichten Grenzen liegen also lauter labile Zustände.

Man muss hieraus schliessen, dass für das Gleiten einer Schicht in erster Linie *nicht* ihre geometrische Configuration, sondern ein — natürlich mit dieser in Zusammenhang stehender — Vorgang in den kleinsten Theilchen der Krystallsubstanz maassgebend ist. Dass bei dem Gleiten selbst eine innermoleculare Umlagerung stattfinden muss, folgt schon aus Symmetriebetrachtungen. Aus dem Vorstehenden ergiebt sich aber, dass der für die Aufhebung der zuvor vorhandenen Stabilität des Systems maassgebende Theil der innermolecularen Veränderung, den wir uns als keineswegs unbeträchtlich zu denken haben werden, bereits bei diesen, das Gleiten vorbereitenden minimalen Deformationen vor sich gehen muss.

Dies Resultat scheint mir einiges Interesse zu verdienen. Denn da die Deformationen bei den oben beschriebenen Versuchen sich in nichts von den sonst (z. B. bei Elasticitätsbeobachtungen) benutzten unterscheiden, auch nicht anzunehmen ist, dass Kalkspath sich völlig singulär verhält, so wird man schliessen dürfen, dass bei allen Deformationen fester Körper innermoleculare Bewegungen von meist erheblicher Grösse stattfinden. Eine Elasticitätstheorie, welche, wie die gelegentlich zu bestimmtem Zwecke von mir entwickelte[1]), die Molecüle als starre Körper behandelt, wird also nur eine Annäherung darstellen. Indessen sieht man leicht, dass die allgemeinere Vorstellung dieselben Endgleichungen, nur mit anderer Bedeutung der Parameter, liefern muss, wie jene specielle.

1) W. Voigt, Göttinger Abhandl. **34**. Nr. 2. 1887.

Digitized by Google

Sind die Deformationen von starken Umlagerungen im Innern der Molecüle begleitet, so ergiebt sich daraus offenbar ein neues Argument für die von mir an anderer Stelle vertretene Auffassung [1]), dass die Erscheinungen der Piëzoelectricität auf der Aenderung der Anordnung der electrisch geladenen Atome im Molecül beruhen. Und da die Pyroelectricität ganz oder wenigstens zum grossen Theil auf die durch Temperaturänderung bewirkten Deformationen zurückzuführen ist, so wird man auch sie ähnlich erklären dürfen.

Freilich wird eine moleculare Theorie dieser, wie aller an festen Körpern wahrnehmbaren Erscheinungen nach dem oben Dargelegten nur immer schwieriger erscheinen. Denn wenn, wie bewiesen zu sein scheint, minimale Deformationen beträchtliche Umlagerungen im Innern der Molecüle hervorrufen, so wird jedenfalls auch die Grösse der einzelnen Molecüle nicht als verschwindend klein neben ihrem mittleren Abstand betrachtet werden dürfen, — und welche enorme Complication die theoretischen Entwickelungen durch diesen Umstand erhalten, ist bekannt.

Göttingen, Anfang Mai 1898.

1) W. Voigt, Wied. Ann. **51**. p. 658. 1894.

(Eingegangen 22. October 1898.)

Digitized by Google

12. *Ueber eine neue Art von Volumenometern; von A. Oberbeck.*

1. Das Volumenometer, welches gestattet die specifischen Gewichte fester Körper, auch in pulverförmigem Zustand, ohne Berührung mit Wasser oder mit irgend einer anderen Flüssigkeit zu bestimmen, ist ein praktisch ebenso wichtiger als theoretisch interessanter Apparat, sodass eine ganze Reihe von Modificationen desselben hergestellt worden sind. Eine Zusammenstellung der älteren Volumenometer findet man bei Müller-Pouillet.[1])

Von neueren Volumenometern sind diejenigen von Rüdorff[2]) und Paalzow[3]) zu nennen. Eine Reihe von Nachtheilen des ersteren sind von Paalzow hervorgehoben worden. Das Paalzow'sche Instrument ist dagegen, wie ich mich vor längerer Zeit selbst überzeugt habe, ein recht brauchbarer Apparat.

Die Bestimmung des unbekannten Volumens geschieht bei demselben nach dem folgenden, allen bisherigen Volumenometern gemeinsamen Princip.

Eine abgeschlossene Luftmenge, welche anfänglich unter Atmosphärendruck steht, wird auf ein grösseres Volumen gebracht und der entsprechende kleinere Druck gemessen. Nachdem dann das ursprüngliche Volumen wieder hergestellt und der zu untersuchende Körper in dasselbe eingeführt ist, wird eine Vergrösserung des Volumens um den gleichen Betrag wie zuvor vorgenommen und abermals der Druck bestimmt.

Hiernach lässt sich das unbekannte Volumen des Körpers x nach der folgenden Formel berechnen:

$$x = a\,\frac{p_0(p-p')}{(p_0-p)(p_0-p')};$$

1) Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik, 9. Aufl. bearbeitet von L. Pfaundler, 1. p. 508—513. 1886.

2) F. Rüdorff, Wied. Ann. 6. p. 288—293. 1879.

3) A. Paalzow, Wied. Ann. 13. p. 332—335. 1881.

Digitized by Google

wo a das bekannte Zusatzvolumen p_0 der Barometerstand, p und p' die bei den beiden Versuchen gemessenen Druckgrössen sind.

Die Genauigkeit der Bestimmung von x hängt hauptsächlich von der Messung der Druckdifferenz: $p-p'$ ab.

Paalzow giebt am Schluss seiner Mittheilung an, dass man bei Gleichheit des ursprünglichen Volumens und des Zusatzvolumens und bei einem unbekannten Volumen von 1 ccm eine Druckdifferenz von 6 bis 7 mm Quecksilberdruck zu erwarten hat. Hier würde also ein Beobachtungsfehler von einigen Zehntel Millimeter das Resultat schon sehr erheblich beeinflussen.

Der Paalzow'sche Apparat hat eine grosse Aehnlichkeit mit dem Joly'schen Luftthermometer, also recht bedeutende Dimensionen und auch einen ziemlich hohen Preis.

Ich stellte mir daher die Aufgabe, ein kleineres und bequemeres Volumenometer herzustellen, das trotzdem die Empfindlichkeit des vorgenannten Apparates erreichen und womöglich noch übertreffen sollte.

Ich glaube dieses Ziel dadurch erreicht zu haben, dass ich die Messung des unbekannten Volumens nach einer neuen Methode ausführte, nach einer Methode, bei welcher überhaupt keine Druckmessungen vorkommen, sodass also auch der Barometerstand dabei keine Rolle spielt. Dieser Methode liegt die folgende Idee zu Grunde.

2. Man denke sich zwei verschiedene Räume, welche anfänglich mit Luft von Atmosphärendruck erfüllt sind, vergrössert, sodass in beiden der Druck sinkt.

Bezeichnet man die ursprünglichen Volumina mit a_1 und a_2, die Zusatzvolumina mit v_1 und v_2, den Atmosphärendruck mit p, und den Druck, welchen man bei der einen bez. anderen Volumenvergrösserung in den beiden Räumen erhält, mit p_1 bez. p_2, so ist:

$$(1) \qquad p_1 = \frac{a_1 p}{a_1 + v_1}, \quad p_2 = \frac{a_2 p}{a_2 + v_2}.$$

Richtet man es so ein, dass der Enddruck in beiden Räumen gleich gross ausfällt, dass also:

$$p_1 = p_2$$

Digitized by Google

wird, so muss zwischen den vier Räumen die Bedingung erfüllt sein:

$$\frac{a_1}{v_1} = \frac{a_2}{v_2} . \tag{2}$$

Wir nehmen weiter an, dass die beiden Volumina ursprünglich gleich gross waren, aber dann dadurch ungleich gemacht worden sind, dass in dem einen ein Körper von dem Rauminhalt x eingeführt worden ist, sodass wir setzen:

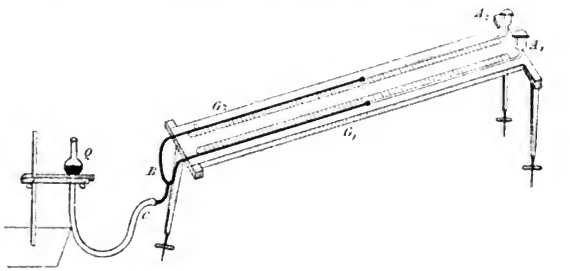
$$a_1 = a, \qquad a_2 = a - x,$$

so ist:

$$\frac{a - x}{a} = \frac{v_2}{v_1}$$

$$x = \frac{a(v_1 - v_2)}{v_1} . \tag{3}$$

Man findet daher das unbekannte Volumen, ausgedrückt durch das ursprünglich gleiche Volumen der beiden Gefässe und die beiden Zusatzvolumina, wobei die Bedingung erfüllt werden muss, dass der Druck der beiden eingeschlossenen Luftmengen auch nach der Volumenvergrösserung gleich gross ist.



Um diesen Gedanken zu realisiren, habe ich den folgenden Apparat construirt. Auf einem horizontalen Brett, welches von drei mit Stellschrauben versehenen Füssen getragen wird (vgl. Figur), sind zwei Glasröhren G_1 und G_2 in paralleler Lage befestigt, welche auf der rechten Seite in die Gefässe A_1 und A_2 münden. Letztere sind oben mit abgeschliffenen Rändern versehen und können durch Glasplatten mit Hülfe von etwas Fett luftdicht verschlossen werden. Auf der anderen Seite

Digitized by Google

biegen die Glasröhren nach unten um und vereinigen sich in B, wo ein weiteres Glasrohr BC angeschmolzen ist. Von demselben führt ein Kautschukschlauch nach einem Quecksilberreservoir Q, das mit Hülfe eines Retortenhalters in beliebiger Höhe eingestellt werden kann.

Neben den Glasröhren, welche etwas über 600 mm lang sind, sind zwei in Millimeter getheilte Papierscalen angebracht. Anfänglich sind die Gefässe A_1 und A_2 offen. Q wird dann so eingestellt, dass das Quecksilber in den Röhren bis zum Anfang der Scala in der Nähe der Gefässe A_1 und A_2 reicht. Dann werden dieselben geschlossen und Q gesenkt. Das Quecksilber weicht in beiden Röhren zurück, bis durch die Volumenvergrösserung der Druck in den Gefässen soweit abgenommen hat, dass er dem verringerten, äusseren Druck gleichkommt. Sind die inneren Volumina von A_1 und A_2 einander gleich und haben die Röhren G_1 und G_2 gleichen Querschnitt, so müssen auch die Enden der Quecksilberfäden an denselben Theilstrichen stehen bleiben. Ist dies nicht der Fall, so ist auch der Stand der Quecksilberfäden ein ungleicher. Der Druck in den beiden Räumen A_1 und A_2 muss aber der gleiche werden, da sonst eine Verschiebung der Fäden in den beiden miteinander communicirenden, horizontalen Röhren eintreten müsste.

Wird jetzt, nachdem zunächst wieder der Anfangszustand hergestellt ist, in A_1 der zu untersuchende Körper mit dem Volumen x eingeführt und der zuvor beschriebene Versuch wiederholt, so weicht der Quecksilberfaden in G_1 weniger weit zurück wie in G_2, wo sich derselbe an dem gleichen Orte einstellen muss, wie zuvor.

Sind, wie oben angenommen, die beiden Volumina an sich gleich a, so unterscheiden sich dieselben jetzt um x. Sind ferner die Querschnitte der Röhren einander gleich und die beobachteten Scalentheile m_1 und m_2, so ist nach Gleichung (3), da

$$v_1 = qm_1, \qquad v_2 = qm_2,$$

$$x = a\frac{m_1 - m_2}{m_1}. \tag{4}$$

Ist daher Volumen a bekannt, so kann x berechnet werden.

Digitized by Google

Das Volumen a kann man leicht nach einem bei den Messungen mit Volumenometern gewöhnlich angewandten Verfahren bestimmen. Man führt nämlich einen Körper in A_1 ein, dessen Gewicht und dessen specifisches Gewicht mit der Waage bestimmt worden ist. Hieraus ist das Volumen zu berechnen und mit seiner Hülfe a zu bestimmen.

Bei der Herstellung des beschriebenen Apparates wird im allgemeinen nicht vollkommene Gleichheit der Räume A_1 und A_2 erreicht werden. Ebenso kann es vorkommen, dass die Querschnitte der beiden Röhren nicht genau übereinstimmen. Beides hindert die Ausführung der besprochenen Beobachtungen nicht, doch müssen in diesem Falle *zwei* Bestimmungen gemacht werden. Ja es brauchen nicht einmal beide Röhren überall gleichen Querschnitt zu haben, vielmehr genügte es, wenn dies bei einer der Röhren der Fall ist. Diese Bedingung war bei dem von einem hiesigen Glasbläser hergestellten Apparat, mit dem ich die Methode erprobte, erfüllt. Ich bezeichne diese Glasröhre mit G_1. Man verfährt dann folgendermaasen. Nach Verschluss der beiden leeren Hohlräume A_1 und A_2, deren Volumina a_1 und a_2 sein mögen, erfolgt die Senkung von Q bis zu einer bestimmten Stelle. Sind l_1 und l_2 die Einstellungen der beiden Quecksilberfäden, so gilt die Gleichung:

$$\frac{a_1}{q_1 l_1} = \frac{a_2}{q_2 l_2}.$$

Hierin ist q_1 der überall gleiche Querschnitt von G_1, q_2 der mittlere Querschnitt von G_2 auf der Strecke vonNull bis l_2.

Der Versuch wird jetzt wiederholt nach Einführung des zu untersuchenden Körpers in A_1. Die Einstellungen seien jetzt m_1 und m_2. Dann ist:

$$\frac{a_1 - x}{q_1 m_1} = \frac{a_2}{q_2 m_2}.$$

Hat man dabei das Quecksilberniveau um die gleiche Strecke heruntergesetzt wie zuvor, so müssen l_2 und m_2 übereinstimmen. Durch Combination der beiden letzten Gleichungen erhält man:

$$\frac{a_1 - x}{a_1} = \frac{l_2 m_1}{l_1 m_2}.$$

Digitized by Google

Man konnte die Versuche so einrichten, dass l_2 und m_2 vollständig oder bis auf wenige Millimeter übereinstimmten. Bezeichnet man ihr stets nur sehr wenig von der Einheit abweichendes Verhältniss mit μ, so ergiebt sich:

$$x = a_1 \frac{l_1 - \mu m_1}{l_1}. \tag{5}$$

Aus dieser Gleichung ist zuerst a_1 durch ein bekanntes x zu bestimmen. Bei allen weiteren Versuchen kann dann x als Unbekannte angesehen werden.

Sind *beide* Röhren gut calibrisch, so kann man den zu untersuchenden Körper auch abwechselnd in A_1 und A_2 einführen.

Zum Gelingen der Versuche ist es nothwendig, dass das Quecksilber sowie die Glasröhren einigermaassen rein, besonders aber gut getrocknet sind. Immerhin kann es vorkommen, dass sich infolge Haftens der vorderen Quecksilberkuppen an der Glaswand kleine Fehler der Einstellung ergeben. Man beseitigt dieselben dadurch, dass man eine grössere Zahl von Beobachtungen macht, indem man das Quecksilberreservoir etwas hebt oder senkt und dann immer wieder in seine richtige Lage bringt. Nach einigen Wiederholungen pflegten die Einstellungen gut übereinzustimmen. Gewöhnlich wurde das Mittel aus 5 — 6 Einzelbeobachtungen genommen.

Die Glasgefässe A_1 und A_2 sind mit Glaseinsätzen versehen, welche zur Aufnahme von Pulvern dienen und gleichzeitig verhindern, dass fremde Substanzen in die Glasröhren eindringen. Da dieselben sich stets in den Gefässen befinden, so wird dadurch der Hohlraum A ein für allemal etwas verkleinert. Bei der Bestimmung mit einem Körper von bekanntem Volumen wird dieses kleinere Volumen bestimmt.

3. Zur Bestimmung dieses Volumens benutzte ich zwei Gewichtsstücke aus einem Gewichtssatz von Quarz. Die specifischen Gewichte der Stücke von 20 g und 10 g wurden zu dem Zwecke mit der Waage bestimmt und gaben die Werthe: 2,657 und 2,655, im Mittel 2,656. Hiernach waren die Volumina von 20 g 7,530 cm³, von 10 g 3,765 cm³.

Als das grössere Gewichtsstück in das Glasgefäss A ein-

Digitized by Google

geführt worden war, ergaben sich die folgenden Einstellungen in den beiden Röhren:

ohne Gewicht: $l_1 = 501$, $l_2 = 459$,
mit „ $m_1 = 319$, $m_2 = 461{,}8$.

Dass die Werthe l_2 und m_2 nicht ganz genau übereinstimmen, hat darin seinen Grund, dass es ohne besondere Vorkehrungen nicht immer vollständig gelingt, das Quecksilberniveau in derselben Höhe wieder einzustellen.

Da dies auch nicht erforderlich ist, so bildet man den corrigirten Werth:

$$\frac{l_2}{m_2} m_1 = 317{,}4,$$

also:

$$l_1 - \mu m_1 = 183{,}6.$$

Dann ist das gesuchte Volumen von A_1:

$$V = \frac{7{,}53 \cdot 501}{183{,}6} = 20{,}6 \text{ cm}^3.$$

Bei Wiederholung dieses Versuches mit den beiden Quarzgewichten ergaben sich die Zahlen:

20,3, 20,8, 20,6, 20,9, 20,9,

im Mittel 20,7 cm³; letzteres Volumen wurde den weiteren Versuchen zu Grunde gelegt.

Um die Anwendbarkeit der Methode zu erproben, theile ich die Resultate einiger Bestimmungen specifischer Gewichte mit.

Drei verschiedene Korkstücke gaben die Zahlen:

0,139, 0,138, 0,136.

Dagegen hatte grobe Korkfeile ein erheblich höheres specifisches Gewicht.

Zwei Bestimmungen gaben die Zahlen:

0,718 und 0,732.

Für Klebwachs erhielt ich das specifische Gewicht:

0,963,

für Krystalle von Kupfersulfat:

2,20.

Die Proben der Korkpulver hatten Volumina von noch nicht ganz 1 cm³. Die Differenz der Einstellung betrug 24 mm.

Digitized by Google

Hiernach ist also die Empfindlichkeit des Apparates 3—4 Mal so gross als bei dem Paalzow'schen Volumenometer.

Man kann dieselbe noch dadurch erheblich steigern, dass man Glasröhren von geringerem Durchmesser benutzt. Bei einem zweiten, dem ersten sonst ähnlichen Apparat war dies der Fall. Die Empfindlichkeit war dort mehr als doppelt so gross. Doch zeigte sich hierbei eine viel grössere Unsicherheit der Einstellung, da die Reibung des Quecksilbers jetzt viel grösser geworden ist, sodass es nicht zweckmässig ist, die Röhren zu eng zu wählen. Der Querschnitt der benutzten Röhre war durch Calibriren mit Quecksilber zu 0,08 cm^2 bestimmt worden.

Hiernach ergab sich aus Gleichung (1), dass im allgemeinen mit einer Druckdifferenz von 120 — 130 mm Quecksilber gearbeitet wurde. Man könnte selbstverständlich kleinere, aber auch noch erheblich grössere Druckdifferenzen benutzen.

Will man das Volumenometer so einrichten, dass man mit kleinen Mengen Substanz eine noch grössere Empfindlichkeit erreicht, so wird man die Gefässe A_1 und A_2 noch kleiner zu machen haben.

Können dagegen grössere Substanzmengen angewandt werden, so wird man gut thun, dieselben Gefässe grösser zu wählen, da in diesem Falle auch die eingeführten Substanzmengen vergrössert werden können. Im ersten Fall wird man mit noch kleineren, im letzten mit grösseren Druckdifferenzen arbeiten, um bei Benutzung von Röhren derselben Weite dieselben Verschiebungen des Quecksilberfadens zu erhalten wie zuvor.

Tübingen, 11. November 1898.

(Eingegangen 12. November 1898.)

Digitized by Google

13. *Ueber die Bestimmung der Schwingungszahlen meiner hohen Pfeifen auf optischem Wege; von A. Appunn.*

Die Angriffe, welche meine praktischen Erfahrungen in Bezug auf Bestimmung höchster Töne mittels des Ohres erfahren haben[1]), mussten naturgemäss den lebhaften Wunsch in mir erregen, eine Methode ausfindig zu machen, welche es ermöglichte, die Richtigkeit meiner Behauptungen auf einem vom Gehöre unabhängigen Wege zu beweisen.

Es handelte sich für mich darum, den Nachweis zu liefern, dass die von mir als Octaven bezeichneten kleinen Pfeifchen thatsächlich Schwingungen zeigen, die im Verhältniss von 1 : 2 zu einander stehen, und so schwierig mir diese Aufgabe anfangs erschien, so hat doch ein verhältnissmässig einfaches Verfahren, und zwar das optische, zur Lösung derselben geführt.

Die Metallpfeifchen, mit denen ich die hohen Töne erzeuge, sind gedeckte cylindrische Röhren mit rundem Querschnitt. Nimmt man zur Decke der Pfeifchen eine hinreichend dünne, dabei aber starre und elastische Platte, so wird beim Anblasen des Pfeifchens der Ton desselben etwas tiefer (ca. $^1/_4$ bis einen ganzen Ton, je nach Dicke des Plättchens) und man überzeugt sich leicht, dass die Deckplatte in lebhafte Schwingungen versetzt wird.

Das Auffinden eines geeigneten Deckplättchens war mit Schwierigkeiten verbunden. Ich habe viele Versuche mit Metallplättchen gemacht, bin aber schliesslich auf Glimmerblättchen gekommen, die sich ganz vorzüglich hierzu eignen.

Ist das Pfeifchen mit einem Glimmerblättchen gedeckt, so kann man das Schwingen desselben, sobald die Pfeife zum Tönen gebracht ist, gut beobachten. Das Plättchen wird

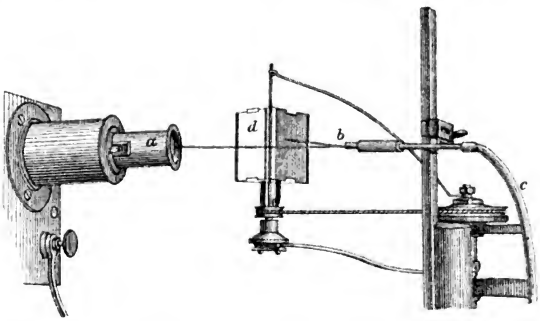
1) C. Stumpf u. M. Meyer, Wied. Ann. **61.** p. 760. 1897; **65.** p. 641. 1898; F. Melde, Wied. Ann. **65.** p. 645. 1898; F. Melde, Phys. Archiv f. d. ges. Physiologie **71.** p. 441—456. 1898.

Digitized by Google

zu diesem Zwecke mit feinem Sand bestreut, der sich kreisförmig auf demselben ordnet.

Es lag nun der Gedanke nahe, die Schwingungen dieses Plättchens mittels eines reflectirenden Lichtstrahles und eines rotirenden Spiegels zu zerlegen. Zu diesem Zwecke wurde das Plättchen aus möglichst ebenem und gutspiegelndem Glimmer hergestellt und nach dem Aufkitten soweit mittels Tusche geschwärzt, dass nur noch ein runder centraler Theil von ca. 2 mm Durchmesser als spiegelnde Fläche übrig blieb.

Als Lichtquelle wurde Sonnenlicht benutzt, welches mittels eines Heliostaten in das Dunkelzimmer geleitet, unter einem



Winkel von ca. 45° auf das Plättchen auffiel und von diesem auf den rotirenden Spiegel geworfen wurde.

Die obenstehende Abbildung zeigt den Apparat in seiner Zusammenstellung; die einzelnen Theile sind hierbei etwas zusammengerückt.

Links ist der Heliostat *a* angebracht, rechts das Pfeifchen *b* mit Glimmerplättchen, das durch ein Stückchen Gummischlauch auf ein Rohr geschoben ist. In Verbindung mit diesem Rohre steht der Gummischlauch *c*, durch welchen das Pfeifchen mit regulirbarem Wind[1]) zum Tönen gebracht wird. *d* ist der Spiegel, der durch eine Centrifugalmaschine, die auf dem Bilde nicht vollständig sichtbar ist, in Rotation versetzt wird.

1) A. Appunn, Wied. Ann. **64.** p. 409—416. 1898.

Digitized by Google

Der von *a* ausgehende Lichtstrahl wird von dem spiegelnden Glimmerplättchen des Pfeifchens *b* nach dem Spiegel *d* geworfen.

Die Länge des Lichtstrahles von dem Glimmerplättchen *b* bis nach der Oberfläche des Spiegels *d* beträgt etwa 115 cm.

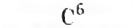
Der rotirende Spiegel hatte die Form eines dreiseitigen Prismas und machte zehn Umdrehungen in der Secunde. Die in dem rotirenden Spiegel bei der Ruhelage des Plättchens entstehende Lichtlinie wurde beim Anblasen des Pfeifchens in sehr deutlicher Weise in durch dunkle Zwischenräume getrennte Lichtstreifen bez. Lichtpunkte zerlegt.

Schon beim Betrachten dieser Spiegelbilder erkennt man leicht, dass die Zahl der Lichtpunkte, bei gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit des Spiegels, mit der Tonhöhe der Pfeifchen zunimmt.

Da das Zählen der Lichtpunkte grosse Schwierigkeit gemacht haben würde und um jeden Irrthum auszuschliessen, wurden die Bilder photographisch aufgenommen.

Der photographische Apparat, welcher auf dem Bilde nicht gebracht werden konnte, weil er den Spiegel zum grössten Theil verdeckt hätte, wurde bis auf 4 cm Entfernung vor dem Spiegel aufgestellt.

C^5
Fig. 1. = 5

C^6
Fig. 2.  = 10

C^7
Fig. 3. = 20

C^8
Fig. 4. = 41

C^9
Fig. 5. = 70

Die hier beigefügten Bilder (Figg. 1—5) sind die Copien der Originalnegative, die von meinen Metallpfeifchen C^5, C^6, C^7, C^8, C^9 hergestellt wurden. Sämmtliche Bilder umfassen einen gleich grossen Ausschnitt der Spiegelbilder und zwar in einer Länge von 22 mm.

Auf diese Strecke zeigt das erste Bild (Fig. 1, Pfeifchen C^5) fünf durch dunkle Zwischenräume unterbrochene Lichtwellen, das zweite Bild (Fig. 2, Pfeifchen C^6) zehn Lichtstreifen, das dritte Bild (Fig. 3, Pfeifchen C^7) 20, das vierte Bild (Fig. 4, Pfeifchen C^8) 41, und das fünfte Bild (Fig. 5, Pfeifchen C^9)

Digitized by Google

70 Lichtpunkte. Die Lichteindrücke sind auf den drei ersten Bildern mit unbewaffnetem Auge und auf den letzten zwei mit Hülfe der Lupe deutlich zu erkennen. Sieht man zunächst von der Schwingungszahl ganz ab, so ergeben die Bilder die Thatsache, dass die Schwingungen der elastischen Deckplättchen je zwei aufeinander folgender Pfeifchen sich theils genau, theils annähernd wie 1 : 2 verhalten. Hieraus folgt, dass die Pfeifchen theils genau, theils annähernd im Octavenverhältniss stehen müssen.

Da nun für Pfeife C^5 eine Tonhöhe von 4000 Schwingungen als richtig anerkannt worden ist[1]), so würde sich für Pfeife C^6 eine Schwingungszahl $= {}^{4000}/_{5}.10 = 8000$, für $C^7 = {}^{4000}/_{5}.20 = 16000$, für $C^8 = {}^{4000}/_{5}.41 = 32800$ und für $C^9 = {}^{4000}/_{5}.70 = 56000$ ergeben.

Die Differenzen, die zwischen der Angabe der Schwingungszahlen meiner in den Handel gebrachten Pfeifen und den auf optischem Wege gefundenen Schwingungszahlen derselben bestehen, erklären sich, wie oben bemerkt, durch die elastischen Deckplättchen.

Mit festgelöthetem Metalldeckel (wie ich die Pfeifchen liefere) macht das Pfeifchen $C^5 = 4096$ Schwingungen, folglich $C^6 = 4096.2 = 8192$, $C^7 = 4096.4 = 16384$, $C^8 = 4096.8 = 32768$ und $C^9 = 4096.16 = 65536$ Schwingungen, dass jedoch diese theoretischen Zahlen in den höchsten Tonlagen um Hundert mehr oder weniger mit meiner Angabe differiren können, ist nicht unmöglich; denn es ist ausserordentlich schwierig, die absolute Pfeifenkörperlänge bei den kleinen Maassen[2]) technisch herzustellen, und man darf deshalb auch nur die annähernde Richtigkeit für die höchsten Schwingungszahlen annehmen; immerhin bleibt das Ergebniss der Octavenverhältnisse meiner hohen Pfeifchen unbestreitbare Thatsache.

Wollte man jedoch die absoluten Schwingungszahlen feststellen, so müssten die Lichtbilder der tönenden Pfeifchen gleichzeitig auf einer Platte photographisch aufgenommen werden; die Schwingungszahl für jedes Pfeifchen liesse sich alsdann aus den Verhältnissen der Lichteindrücke leicht und

1) C. Stumpf u. M. Meyer, Wied. Ann. **61**. p. 772. 1898.
2) A. Appunn, Wied. Ann. **64**. p. 412—416. 1898.

Digitized by Google

absolut genau berechnen, weil die Rotationsgeschwindigkeit des Spiegels hierbei ausser Betracht kommen würde. Meine Prüfungsmethode für hohe Pfeifchen lässt sich auch auf die hohen Stimmgabeln anwenden, wobei das Resultat gleich dem der Pfeifchen ausfällt. In einer folgenden Abhandlung werde ich die Lichtbilder der Schwingungen der hohen Stimmgabeln mittheilen.

Schliesslich möchte ich nicht unterlassen, Hrn. Dr. Ed. Hoffmann, Oberlehrer an der hiesigen Oberrealschule, für die vorzügliche photographische Aufnahme der Lichtbilder, die ja die Grundlage meiner Beweisführung bilden, auch an dieser Stelle den wohlverdienten Dank auszusprechen.

Hanau, im November 1898.

(Eingegangen 13. November 1898.)

Digitized by Google

14. *Warum können Differenztöne nicht mit Sicherheit zur Bestimmung hoher Schwingungszahlen angewandt werden? von A. Appunn.*

Es ist bekannt, dass der Differenzton aus der Differenz der Schwingungszahlen zweier Primärtöne entsteht; z. B. giebt das Intervallverhältniss 8 : 12 den Differenzton $(12 - 8) = 4$; oder durch kleinere Verhältnisszahlen gegeben $(6 - 4) = 2$, oder $(3 - 2) = 1$. Dieser Differenzton ist zugleich der Grundton, aus dem die Primärtöne als harmonische Obertöne hervorgehen. Der Differenzton, der unmittelbar aus der Differenz der Schwingungszahlen der Primärtöne entsteht, ist der Differenzton I. Ordnung, es giebt aber auch noch Differenztöne höherer (II. und III. etc.) Ordnung, die aus den Differenzen der Differenztöne selbst entstehen.

So giebt z. B. das Verhältniss 4 : 7 den Differenzton I. Ordnung $(7 - 4) = 3$; dieser Differenzton 3 mit dem ersten Primärton $4 = (4 - 3)$ den Differenzton II. Ordnung $= 1$; der Differenzton I. Ordnung $= 3$ mit dem Differenzton II. Ordnung $= 1$ den Differenzton III. Ordnung $(3 - 1) = 2$. Neben diesen Differenztönen bilden sich noch weiter $(7 - 2) = 5$ und $(7 - 1) = 6$, die aber beide zwischen die Primärtöne selbst fallen und von diesen fast vollständig gedeckt werden.

Lässt man das Verhältniss 4 : 7 gleichzeitig erklingen, so hört man die ganze Reihe der aus diesem Verhältniss resultirenden Differenztöne in folgender Ordnung: 1 : 2 : 3 : 4 : (5 : 6 :) 7.

Man erkennt wohl hieraus, dass sich die Differenztöne eines Tonintervalles immer bis zu dem Grundton entwickeln, zu welchem die primären Töne als harmonische Obertöne zu erkennen sind.

Dieser Grundton = 1 tritt aus dieser Reihe stärker als der unmittelbare Differenzton = 3 hervor; denn dieser Ton = 1 wird noch dreimal dadurch verstärkt, dass er sich aus den Differenzen 1 : 2 : 3 : 4 dreimal bildet.

In den tieferen und auch zum Theil mittleren Tonlagen klingt dieser Grundton = 1 ebenfalls stark mit, aber man be-

Digitized by Google

obachtet ihn wegen seiner tiefen Lage nicht, man beobachtet den dem Ohre näher liegenden ersten Differenzton. Dagegen ist dieser Grundton in den hohen und höchsten Tonlagen immer allein vorherrschend und wird in den meisten Fällen mit dem ersten Differenzton verwechselt, wodurch eine grosse Schwierigkeit in der Beurtheilung höchster Töne entsteht.

Bleiben wir noch bei dem Verhältniss 4:7 und nehmen wir an, der Primärton 4 sei durch eine gemessene Schwingungszahl bestimmt; die Tonhöhe des zweiten Primärtones (7), die noch unbekannt ist, soll nach dem gegebenen Tone (4) durch Differenztöne ermittelt werden.

Lässt man den Ton = 4 erklingen und giebt alsdann den bis jetzt noch unbekannten Ton = 7 hinzu, so bildet sich nach kurzer Zeit, d. h. wenn 7 wirklich richtig ist, die aus diesem Verhältniss resultirende, wie oben dargestellte, Differenztonreihe 1:2:3.

Die Tonhöhe oder auch das Intervallverhältniss soll nun durch den Differenzton oder durch die Differenztöne bestimmt werden.

Wie festgestellt wurde, haben wir aber drei Differenztöne gleichzeitig zu berücksichtigen.

Wird durch stärkeres Hervortreten der erste Differenzton = 3, was in tiefer Tonlage meistens der Fall ist, erkannt, so ist die Tonhöhe für 7 aus (4 + 3) = 7 richtig bestimmt. In der hohen Tonlage kann das Resultat dadurch zweifelhaft werden, dass man den zweiten oder dritten Differenzton aufgreift, wodurch der nachfolgende grosse Irrthum eintreten kann. Erfasst man den zweiten Differenzton = 2, was selten vorkommt, dann ergiebt sich der Werth des zweiten Primärtones nicht als 7, sondern als (4 + 2) = 6.

Nun kommt der dritte Fall, der für die höchsten Tonlagen von besonderer Wichtigkeit werden wird. Wie in den tieferen Tonlagen der erste Differenzton vorherrschend wirkt, während der zweite und dritte scheinbar hiergegen zurücktritt, so beobachtet man in den hohen Tonlagen einen umgekehrten Vorgang. In den hohen Tonlagen ist der dritte, bez. zweite Differenzton, der hier deutlich als Grundton der Primärtöne stark auftritt, vorherrschend, während der erste und zweite Differenzton fast unhörbar sind, denn sie können ihrer hohen

Digitized by Google

Tonlage wegen nur sehr schwierig erkannt werden. Wird nun im letzten Falle der dritte Differenzton vorherrschend wahrgenommen, dann wird auch das Resultat der Rechnung nicht 7, sondern nur $(4+1)=5$ aufweisen.

Es lässt sich demnach aus diesen Beispielen folgern, dass die Bestimmung der Verhältnisszahl für den zweiten Primärton mit Hülfe der Differenztöne sehr zweifelhaft ausfallen kann.

Vergleichen wir einige Beispiele aus der Praxis mit der gegebenen Thatsache.

Um hierbei mit bestimmten Schwingungszahlen rechnen zu können, bedienen wir uns eines Pfeifchens (könnte auch eine Stimmgabel sein). von dem wir die Ueberzeugung gewonnen haben, dass dasselbe 8000 Schwingungen in der Secunde abgiebt, als Grundlage. Nach diesem Musterpfeifchen soll nun ein zweites Pfeifchen, dessen Schwingungszahl mit 12000 an demselben angezeichnet ist, auf seine Richtigkeit geprüft werden.

Macht das zu prüfende Pfeifchen 12000 Schwingungen, dann bildet sich nur ein einziger Differenzton $=(12000-8000)=4000$, in den kleinsten Verhältnisszahlen ausgedrückt $(3-2)=1$, der sehr leicht erkannt wird. Ergiebt also ein zu prüfendes Pfeifchen mit dem Musterpfeifchen einen Differenzton von 4000 Schwingungen, so ist die Schwingungszahl dieses Pfeifchens $=(8000+4000)=12000$.

4000 ist der Grundton des Verhältnisses 8000 : 12000. die harmonische Reihe also 4000 : 8000 : 12000, oder 1 : 2 : 3. Der beobachtete Differenzton ist hier der Grundton = 1.

Nehmen wir aber an, das zu prüfende Pfeifchen mache statt den angezeichneten 12000 nur 11700 oder auch 12300 Schwingungen, wie wird sich das durch Differenztöne feststellen lassen?

In beiden Fällen werden sich folgende Differenztöne bilden:

8000 : 11700		8000 : 12300	
− 8000		− 8000	
− 3700	I. Diff.	− 4300	I. Diff.
4300	II. Diff.	− 3700	II. Diff.
600	III. Diff.	600	III. Diff.

Diese Intervallverhältnisse bilden eine harmonische Tonreihe = 600 : 3700 : 4300 : 8000 : 11700 bez. 12300. 600 ist

Digitized by Google

der Grundton, der neben den Primärtönen am stärksten wahrgenommen wird.

Wird aber durch den allein wahrgenommenen Differenzton = 600 die Schwingungszahl für das zu prüfende Pfeifchen bestimmt, so macht dieses Pfeifchen weder 12300, noch 12000, noch 11700, sondern nur (8000 + 600) = 8600 Schwingungen. Das Urtheil täuscht sich hier um eine Differenz von (12000 − 8600) = 3400 Schwingungen gegen die Angabe von 12000 Schwingungen.

Ein anderes Beispiel: Ein mit 24000 Schwingungen bezeichnetes Pfeifchen soll auf seine Richtigkeit mittels Differenztönen geprüft werden; Musterpfeifchen 8000 Schwingungen.

24000	
− 8000	
16000	I. Diff.
8000	II. Diff.

Hier fällt auch noch der II. Differenzton mit einem Primärton zusammen; es findet also auch eine wesentliche Verstärkung des Grundtones (II. Differenzton) statt, sodass der I. Differenzton so verdeckt wird, dass er kaum noch wahrgenommen werden kann.

Wollte man durch den ermittelten Differenzton = 8000 die Schwingungszahl des geprüften Pfeifchens feststellen, so würde die Rechnung ergeben:

$$(8000 + 8000) = 16000.$$

Die Angabe auf dem Pfeifchen (24000) zeigt, durch die sogenannte untrügliche Prüfungsmethode mittels Differenztönen, eine Differenz von 8000 Schwingungen; es sind statt 24000 nur 16000 Schwingungen gefunden worden.

Aus dem obigen dürfte sich erklären, auf welche Weise die grossen Differenzen (bis zu 40000) entstanden sind, welche die Herren Stumpf und Meyer-Berlin[1]) und Melde-Marburg[2]) bei der Prüfung meiner hohen Töne mittels der Differenztonmethode gefunden haben.

1) C. Stumpf u. M. Meyer, Wied. Ann. **61.** p. 760—779. 1897; **65.** p. 641—644. 1898.

2) F. Melde, Wied. Ann. **65.** p. 645—647. 1898; **66.** p. 770. 1898.

Digitized by Google

Ein letztes Beispiel soll nur zeigen, wie gross die Abweichung von der Wahrheit werden kann, ohne damit sagen zu wollen, dass das angegebene Verhältniss der beiden Primärtöne auch wirklich bei dem praktischen Versuche in Anwendung gebracht wird.

Ein Pfeifchen, das die Angabe 50000 trägt, wird nach dem Musterpfeifchen 8000 geprüft.

Wir nehmen an, das zu prüfende Pfeifchen stimmt genau auf die Angabe 50000, dann werden sich beim Zusammenklingen folgende Differenztöne bilden:

50000		
− 8000		
42000	I.	Differenzton
−34000	II.	„
8000	III.	„

Man wird hierbei ebenfalls nur den Grundton = 8000 wahrnehmen und daraus schliessen, dass das geprüfte Pfeifchen nicht 50000, sondern nur (8000 + 8000) = 16000 Schwingungen macht.

Man würde also dem Verfertiger des Pfeifchens den Vorwurf machen, dass er sich um 34000 Schwingungen geirrt hätte.

Wie auch hierbei der Grundton (III. Differenzton) vorherrschend wirkt, wird ersichtlich, wenn man die Differenztonreihe = 8000:34000:42000:50000 in den kleinsten Verhältnisszahlen ausdrückt: = 4 : 17 : 21 : 25. Man erkennt hier den Differenzton 4 in allen Verhältnissen.

Man kann demnach Differenztöne nicht mit Sicherheit zur Bestimmung hoher Schwingungszahlen anwenden.

Hanau, 6. December 1898.

(Eingegangen 7. December 1898.)

Digitized by Google

15. *Ueber den Einfluss des Streckens durch Zugbelastung auf die Dichte des Materials;* von *L. Grunmach.*[1])

Unter den verschiedenen Versuchen, welche die mit unserer technischen Hochschule in enger Beziehung stehende mechanisch-technische Versuchsanstalt in allgemein wissenschaftlichem und öffentlichem Interesse ausführt, spielen eine bedeutende Rolle die Untersuchungen über die Festigkeit der Metalle und über die Aenderungen, welche die Festigkeit unter dem Einflusse verschiedener äusserer Kräfte, z. B. unter der Einwirkung der Wärme, der Zugbelastung etc. erfährt.

So hat unter anderem über den Einfluss des Streckens auf die Festigkeit von Metallstäben Hr. Rudeloff seit längerer Zeit ausgedehnte Versuche angestellt, aus denen sich ergiebt, dass die Festigkeit durch Strecken zunimmt, die Dehnung dagegen abnimmt. Allgemein zeigt sich, dass eine bleibende Formveränderung stets eine Festigkeitsänderung, also auch eine Aenderung in der molekularen Anordnung des Materiales zur Folge hat. Es lag daher die Frage nahe, ob durch Strecken auch Dichteänderungen an verschiedenen Stellen des Materiales hervorgerufen würden. Die auf Hrn. Rudeloff's Veranlassung von mir ausgeführten und hier mitzutheilenden Versuche bejahen diese Frage.

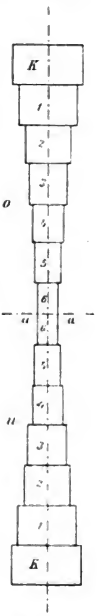


Fig. 1.

Der zu untersuchende cylindrische Eisenstab (Siemens-Martin-Flusseisen), welcher nach Maassgabe nebenstehender Skizze (Fig. 1) abgedreht worden war, wurde an den mit *K* bezeichneten Stellen, den Stabköpfen, in verticaler Richtung in eine Zerreissmaschine

1) Vorgetragen auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Düsseldorf am 22. September 1898.

Digitized by Google

gespannt, bei welcher die Krafterzeugung durch eine hydraulische Presse erfolgt, die von einem selbstthätigen, stossfrei wirkenden Druckerzeuger gespeist wird. Zwischen dem letzteren und dem Presscylinder sind in die Leitung Regulirventile eingeschaltet, welche den Wasserzufluss so zu reguliren gestatten, dass die Streckung des Stabes stossfrei und stets mit derselben Geschwindigkeit erfolgt. Zur Kraftmessung dient eine Waagevorrichtung. Die Beziehungen zwischen Belastung und Dehnung des Stabes lassen sich durch eine „*Schaulinie*“ (Fig. 2) darstellen, deren Ordinaten den Belastungen und deren Abscissen den zugehörigen Dehnungen entsprechen. Solche Schaulinien werden von den Zerreissmaschinen selbstthätig verzeichnet. An ihnen lassen sich im allgemeinen drei charakteristische Theile unterscheiden, erstens der bis zur „*Proportionalitätsgrenze*“ geradlinig verlaufende Theil, zweitens bei dem benutzten Material der Theil nach Ueberschreitung der „*Streckgrenze*“, bei welcher der Stab eine gewisse Zeit lang beträchtlich sich streckt, ohne

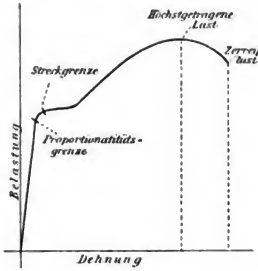


Fig. 2.

Fig. 3a.

Digitized by Google

dass die Belastung zunimmt, und endlich der dritte Theil bis zur „*Zerreissgrenze*“. Bei der Streckgrenze treten bestimmte charakteristische Veränderungen im Aussehen des Probestabes auf: War er vorher polirt, so verschwindet die Politur, die Oberfläche verändert sich auffällig, sie wird rauh, und es treten die sogenannten „*Streckfiguren*“ (Fig. 3a u. Fig. 3b) auf, das sind gewisse Liniensysteme, welche an verschiedenen Stellen in zur Zugrichtung (um Winkel von etwa 45°) geneigten Richtungen hervorschiessen, ferner schwächer ausgebildete Liniensysteme, die nahezu senkrecht zur Zugrichtung verlaufen.[1]) Man bezeichnet diesen Zustand mit „*Fliessen*“. Die Streckfiguren verschwinden allmählich wieder, und die Last steigt von neuem an bis zur „*höchst getragenen Last*“ oder „*Bruchlast*“. Unter ihr bildet sich bei zähem Material eine Einschnürung (Fig. 4), die allmählich zunimmt, bis schliesslich unter der Zerreisslast der Bruch des Stabes

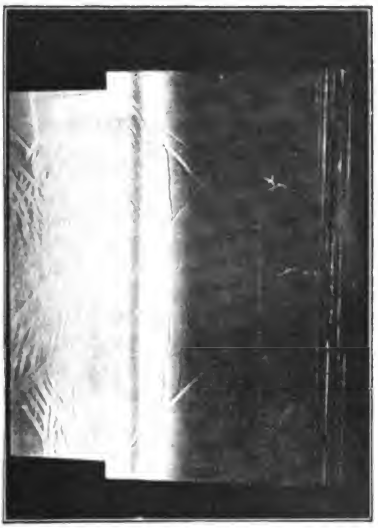


Fig. 3b.

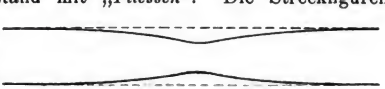


Fig. 4.

1) L. Hartmann, Distribution des déformations dans les métaux soumis à des efforts, 1896; A. Rejtö, Ueber die Entstehung der Kraftlinien an den Oberflächen der beanspruchten Körper, Baumaterialienkunde **3.** p. 77. 1898.

Digitized by Google

stattfindet. Dem Probestabe war absichtlich die eigenthümliche, durch Fig. 1 dargestellte Form gegeben worden, um eine möglichst verschiedene Beanspruchung an den verschiedenen Querschnitten desselben zu erzielen. Bezeichnet man mit

Σ_p die Belastung an der Proportionalitätsgrenze (20 kg pro mm²),
Σ_s „ „ „ „ Streckgrenze (25 „ „ „),
Σ_b „ „ „ „ Bruchgrenze (47 „ „ „),

des Stabes, so waren die Querschnitte für die einzelnen Stufen so bemessen, dass beim Bruch der Stufe 6 die Stufen 1, 2, 3, 4, 5, 6 der Reihe nach belastet waren mit

$$\frac{1}{2}\Sigma_p,\quad \Sigma_p,\quad \Sigma_p+\frac{\Sigma_s-\Sigma_p}{2},\quad \Sigma_s,\quad \Sigma_s+\frac{\Sigma_b-\Sigma_s}{2},\quad \Sigma_b.$$

Um von der absoluten Grösse der hierbei in Wirkung tretenden Zugkräfte eine Vorstellung zu geben, sei hier mitgetheilt, dass bei einem anderen Eisenstab von durchweg kreisförmigem (und zwar 314 mm²) Querschnitt die Belastung

bei der Streckgrenze 11,05 Tonnen = 11050 kg,
„ „ Bruchgrenze 13,36 „ = 13360 „
und die Zerreisslast 9,70 „ = 9700 „

betrug. Im Augenblick des Bruches ist nämlich die getragene Last kleiner als die höchstgetragene Last, weil der Querschnitt infolge der Einschnürung kleiner geworden ist. Würde man mit dem Bruchquerschnitt in die Bruchlast hineindividiren, so würde man für die Spannung einen Werth erhalten, der grösser ist als die Bruchfestigkeit.[1])

Nachdem nun der Stab auf diese Weise in seiner Mitte bei *a* zerrissen war, wurde er vorsichtig in die 12 Stücke 1, 2, 3, ... 6 (oben), 1, 2, 3, ... 6 (unten) zerschnitten und das specifische Gewicht dieser 12 Stücke — die Stabköpfe *K*, welche zur Einspannung dienten, wurden einer Untersuchung

---

[1]) $\frac{\text{Höchstgetragene Last}}{\text{Ursprünglicher Querschnitt}}$ = Bruchfestigkeit;

$\frac{\text{Zerreisslast}}{\text{Querschnitt beim Bruch}}$ = Zerreissfestigkeit.

Digitized by Google

nicht unterworfen — auf das sorgfältigste durch Wägungen in der Luft und in Wasser bestimmt. Dieselben sind auf einer guten Westphal'schen 100 Grammwaage mit Benutzung eines mir von der Normal-Aichungscommission freundlichst zur Verfügung gestellten Stückrath'schen Hauptnormalgewichtssatzes ausgeführt worden. Von jedem der 12 Stücke sind je zwei Wägungen, eine *vor* und eine *nach* der Volumenbestimmung ausgeführt worden. Jede dieser 24 Wägungen ist eine aus je 6 Theilwägungen bestehende und symmetrisch zur Mitte angeordnete Tarawägung nach dem Schema:

	Links	Rechts
	Tara	$P + 1$ mg
I	„	P
II	„	N
II	„	N
I	„	P
	„	$P - 1$ mg,

in welchem P das zu bestimmende Gewicht und N die Normalgewichte bedeuten. Nach dem analogen Schema wurden auch die 24 Wasserwägungen ausgeführt; und zwar befindet sich bei den Theilwägungen I P am Gehänge, welches mittels eines sehr feinen Platindrahtes bis zu einer bestimmten Marke in reines destillirtes Wasser taucht, während bei den Theilwägungen II das Gewicht des aus dem Gehänge entfernten (aber im Wasser bleibenden) Körpers durch die Normalgewichte N auf der rechten Schale ersetzt wird, wobei die Tara auf der linken Schale unverändert bleibt. Die meteorologischen Ablesungen fanden unmittelbar vor und nach den Wägungen statt; die corrigirten und reducirten Mittelwerthe derselben wurden unter Zugrundelegung der in den metronomischen Beiträgen Nr. I enthaltenen Tabellen und unter Annahme der von den Herren Marck, Thiesen und Scheel angegebenen Werthe für die Dichten des Wassers zur Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum, bez. auf Wasser von $+ 4^\circ$ C. als Einheit benutzt.

Die Wägungsergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt; dabei ist G das absolute Gewicht in Grammen (reducirt auf den luftleeren Raum), s das specifische Gewicht bei $+ 18^\circ$ C. (bezogen auf destillirtes Wasser von $+ 4^\circ$ C.):

Digitized by Google

	G	s			G	s	
o_1	95,80412	7,836		u_6	7,41194	$7,783_5$	Differenz: 0,050
o_2	50,05896	7,834		u_5	21,15405	$7,835_5$	
o_3	36,25035	$7,836_5$	7,835	u_4	28,36248	$7,833_5$	
o_4	28,42975	$7,835_5$		u_3	36,52316	$7,833_5$	$7,833_5$
o_5	21,16565	$7,833_5$		u_2	49,92398	7,832	
o_6	8,91168	7,795	Differenz: 0,040	u_1	95,77703	$7,833_5$	

Die Zusammenstellung zeigt die interessante Thatsache, dass die oberen fünf Stufen o_1, o_2, o_3, o_4, o_5 und ebenso die entsprechenden unteren nahezu *dasselbe specifische Gewicht* besitzen; die einzelnen Werthe weichen nur um *ein bis zwei Einheiten* der dritten Decimale voneinander ab und können daher zu je einem Mittelwerthe 7,835, bez. $7,833_5$ vereinigt werden. *Die Dichte der beiden Stufen o_6, u_6 aber, zwischen denen die Einschnürung und schliesslich die Zerreissung stattfand, ist durch die Streckung in hohem Maasse beeinflusst worden;* denn die specifischen Gewichte dieser beiden Stücke weichen *voneinander um 12* und *von den entsprechenden Mittelwerthen um 40 bez. 50 Einheiten* der dritten Decimale ab, und zwar sind sie um diese Beträge *kleiner* geworden.

Die Stücke sollen nunmehr vergleichenden Druckversuchen unterworfen und die Untersuchungen auf andere Metalle ausgedehnt werden.

Berlin, Phys. Laboratorium der kgl. techn. Hochschule.

(Eingegangen 30. October 1898.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

1899. ANNALEN № 2.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 67.

1. *Ueber die Fortpflanzung elektrodynamischer Wellen längs eines Drahtes;* von *A. Sommerfeld.*

§ 1. Historische Vorbemerkungen.

Das Problem der Fortpflanzung Hertz'scher Wellen längs eines Drahtes ist ohne Frage für die moderne Physik so fundamental, dass eine exacte mathematische Behandlung desselben auf Grund der Maxwell'schen Gleichungen erwünscht sein dürfte. Die Lösung lässt sich ohne Aufwand eines gar zu complicirten mathematischen Apparates geben; ihre Hauptschwierigkeit besteht in der genauen Discussion einer transcendenten Gleichung, deren Wurzel sowohl die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, wie die Dämpfung der Welle in dem Drahte liefert.

Zum ersten Male ist unser Problem bekanntlich von Hertz[1]) behandelt worden. Indessen kann die Hertz'sche Behandlung insofern nicht befriedigen, als hier der Draht unendlich dünn genommen wird und dementsprechend die Bedingungen für die Oberfläche des Drahtes in Fortfall kommen. Damit hängt es zusammen, dass bei Hertz die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle zunächst ganz unbestimmt bleibt, und erst mit Zuhülfenahme der Annahme, dass die Kraftlinien auf der Oberfläche des Drahtes senkrecht stehen sollen, gleich der Lichtgeschwindigkeit gefunden wird. Eigenthümlicherweise trifft aber diese Annahme gerade in dem Grenzfalle, wo man den Draht verschwindend dünn wählt, wie wir sehen werden, durchaus nicht zu.

Sodann hat H. Poincaré[2]) die Hertz'sche Behandlung dadurch verbessert, dass er die Dicke des Drahtes berücksichtigt. Dabei wird aber an der Annahme festgehalten, dass

1) H. Hertz, Ges. Werke 2. Abh. 9. 1888. Vgl. insbesondere p. 165 ff.

2) H. Poincaré, Compt. rend. **120**, p. 1046 u. 1229. 1892.

Digitized by Google

die Kraftlinien auf der Drahtoberfläche senkrecht stehen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, es wird die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von vornherein der Lichtgeschwindigkeit gleichgesetzt. Im Folgenden wird sich zeigen, dass diese Annahme unter normalen Versuchsbedingungen im allgemeinen zwar sehr nahezu, aber niemals genau erfüllt ist. Auf der anderen Seite werden wir aber auch experimentell realisirbare Fälle angeben können, in denen die Abweichung von der Lichtgeschwindigkeit bis zum vierten Theile der letzteren ansteigt.

Sehr viel vollständiger und befriedigender ist die Theorie der Drahtwellen von J. J. Thomson[1]) entwickelt worden. Die folgenden Betrachtungen, auf die ich übrigens ursprünglich ohne Kenntniss der betreffenden Theile des Thomson'schen Buches geführt worden bin, bieten, wie man sehen wird, mit der Thomson'schen Theorie zahlreiche Berührungspunkte dar.

Thomson berücksichtigt[2]) die Dicke des Drahtes und die Oberflächenbedingungen ganz so, wie es hier geschehen wird. Auch bestimmt er Fortpflanzung und Dämpfung der Welle durch eine transcendente Gleichung. Dabei denkt er sich das den Draht umgebende Dielektricum nach aussen hin durch einen mit dem Draht coaxialen leitenden Cylinder abgeschlossen, welcher bei den verschiedenen hierher gehörigen Problemen, der gewöhnlichen Telegraphie, der Kabeltelegraphie, den Hertz'schen Drahtwellen, bez. der Erde, dem umgebenden Wasser und den Wänden des Laboratoriums entsprechen würde. So wünschenswerth die Berücksichtigung dieser Einflüsse aber an sich sein mag, so werden dadurch die Bedingungen der Aufgabe bedeutend complicirt. Die Folge ist, dass Thomson bei der Discussion seiner transcendenten Gleichung Vernachlässigungen zulassen muss, bei denen die hier zu entwickelnden Details verloren gehen. Der Einfluss des Drahtmateriales auf Fortpflanzung und Dämpfung fällt dadurch in den Schlussformeln von Thomson[3]) vollständig heraus, sobald man den Radius des äusseren Cylinders unendlich gross werden lässt; gleichzeitig geht die Geschwindigkeit der Fortpflanzung direct

1) J. J. Thomson, Notes on recent Researches in Electricity and Magnetism. Oxford 1893.

2) J. J. Thomson, l. c. art. 259ff.

3) J. J. Thomson, l. c. art. 267.

Digitized by Google

in die Lichtgeschwindigkeit über. Bei der späteren speciellen Behandlung der Hertz'schen Drahtwellen[1]) wird die Fortpflanzung ohne weiteres gleich der Lichtgeschwindigkeit gesetzt.

Demgegenüber erschien es uns interessant, die Abweichung von der Lichtgeschwindigkeit und den Einfluss des Drahtmateriales in dem einfachen Falle, wo ein äusserer Leiter nicht existirt, numerisch zu bestimmen. Der Einfluss des äusseren Leiters (d. h. bei den Hertz'schen Versuchen der Laboratoriumswände), welchen wir hier vernachlässigen, wird übrigens um so kleiner, je schnellere Schwingungen und je kleinere Wellenlängen man anwendet.

Die folgende Untersuchung ist nach dem eben Gesagten geeignet, die Thomson'schen Entwickelungen zu ergänzen, da bei uns der Einfluss des Drahtmateriales vollständig berücksichtigt, der des äusseren Leiters vernachlässigt wird, bei Thomson dagegen der äussere Leiter in Rechnung gesetzt, bei der Rechnung aber Vernachlässigungen gemacht werden, welche den Einfluss des Drahtmateriales zum Verschwinden bringen.

Auf die zahlreichen Arbeiten, welche zum Theil vom Boden der alten Theorie aus den Erscheinungen der Drahtwellen näherungsweise gerecht zu werden suchen, soll hier nicht ausführlich eingegangen werden. Wir erwähnen nur eine Arbeit von Lord Rayleigh[2]), in welcher die Abnahme der Kraft nach dem Inneren des Drahtes durch eine sehr geistreiche Anwendung allgemeiner mechanischer Principien richtig ermittelt wird, ferner eine Arbeit von Stefan[3]), in der das Gleiche durch Betrachtung von Inductionsströmen erreicht wird, sowie eine Abhandlung von Drude[4]), in welcher die elektrischen Schwingungen in zwei parallelen Drähten untersucht werden. Der Standpunkt in diesen Arbeiten unterscheidet sich wesentlich von dem hier eingenommenen, indem dort mit abgeleiteten Begriffen, wie Selbstinduction, Gesammtwiderstand eines Drahtstückes, Gesammtstromstärke im Draht, gerechnet wird, welche von stationären oder langsam veränderlichen Strömen hergenommen sind und in der reinen Maxwell'schen

1) J. J. Thomson, l. c. art. 379.
2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **21.** p. 369. 1886.
3) Stefan, Wied. Ann. **41.** p. 400. 1890.
4) P. Drude, Wied. Ann. **60.** p. 1. 1897.

Digitized by Google

Theorie ursprünglich keinen Platz haben. Selbstverständlich ist unsere Meinung nicht die, dass solche angenäherten Behandlungsweisen zu verwerfen sind. Im Gegentheil halten wir sie für ebenso nützlich wie nothwendig, nützlich, weil sie in vielen Fällen zu dem richtigen Resultat führen, nothwendig, weil der exacten Behandlung der Probleme meist unübersteigliche Hindernisse im Wege stehen. Andererseits wird aber die exacte Behandlung einzelner besonders einfach gewählter Probleme auch für die angenäherte Behandlung complicirterer Dinge von wohlthätigem Einflusse sein.

Der Grund, weshalb man überhaupt in den meisten Fällen mit den Begriffen der alten Theorie zu näherungsweise denselben Resultaten kommt, wie mit den Vorstellungen der Maxwell'schen Theorie, bedarf dabei sehr der Aufklärung. Hier liegen offenbar Fragen von ganz ausserordentlichem mathematischen Interesse verborgen.

§ 2. Die Differentialgleichungen des Problems.

Verstehen wir unter $\mathfrak{E}$ den Vector der elektrischen, unter $\mathfrak{M}$ den der magnetischen Kraft, so können wir die Maxwell'schen Gleichungen nach Hertz und Heaviside folgendermaassen schreiben:

$$(1) \qquad \varepsilon A \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} + 4\pi\lambda A \mathfrak{E} = -\operatorname{curl} \mathfrak{M}, \qquad \mu A \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} = \operatorname{curl} \mathfrak{E}.$$

Hier bedeuten ε und μ die Dielektricitäts- und die Magnetisirungsconstante, A die reciproke Lichtgeschwindigkeit, λ die elektrostatisch gemessene Leitfähigkeit. Unter curl verstehen wir das bekannte Vectorsymbol, welches sich unabhängig vom Coordinatensystem am besten folgendermaassen erklären lässt: Denkt man sich eine Flüssigkeitsbewegung hergestellt, welche in jedem Punkte des Raumes nach Grösse und Richtung die Geschwindigkeit $\mathfrak{E}$ aufweist, so bedeutet curl $\mathfrak{E}$ nach Grösse und Richtung die doppelte zugehörige Drehgeschwindigkeit des einzelnen Raumtheilchens. Analytisch findet man bekanntlich die Componente des Vectors curl $\mathfrak{E}$ in einem gegebenen Punkte nach einer gegebenen Richtung am einfachsten dadurch, dass man den betreffenden Punkt in einer senkrecht zu der betreffenden Richtung gelegten Ebene mit einer geschlossenen Curve umgiebt und das Linienintegral des Vectors $\mathfrak{E}$ über diese

Digitized by Google

Curve im Sinne des Uhrzeigers erstreckt. Die fragliche Componente des Curls wird dann gleich dem Grenzwerthe, welchem das Verhältniss des Linienintegrals zu dem von der Curve umschlossenen Flächeninhalte zustrebt, wenn man die Curve auf den gegebenen Punkt zusammenzieht.

Denkt man sich auf der rechten Seite der Gleichungen (1) die angegebenen Integralwerthe für curl $\mathfrak{E}$ und curl $\mathfrak{M}$ eingetragen, so hat man eine vom Coordinatensystem unabhängige Form der Maxwell'schen Gleichungen. Der Uebergang zu besonderen Coordinatensystemen ist darauf Sache einer einfachen Rechnung, wobei es bequem ist, bei der Berechnung des Curls die Umläufe aus Stücken solcher Linien bestehen zu lassen, längs denen zwei der betreffenden Coordinaten constant sind.

Um auf die besonderen Verhältnisse unserer Aufgabe zu kommen, setzen wir voraus, dass es sich um einen einzigen, beiderseits unendlich langen Draht von überall gleichem kreisförmigen Querschnitt mit geradliniger Axe handle. Alsdann ist es offenbar angezeigt, Polarcoordinaten z, r, φ zu benutzen. r bedeute den kürzesten Abstand des Raumpunktes $P=(z, r, \varphi)$ von der Axe des Drahtes, z seinen Abstand von einer beliebigen, senkrecht zur Axe gelegten Ebene $z=0$, φ ein Azimuth, welches, von der positiven z-Axe gesehen, entgegegen dem Sinne des Uhrzeigers um die Drahtaxe gezählt wird. Die Componenten der elektrischen Kraft in Richtung der Coordinaten z, r, φ (d. h. ihre senkrechten Projectionen auf die Richtungen der wachsenden z, r, φ) mögen Z, R, Φ, die der magnetischen Kraft Z, P, Ψ heissen. Für diese Componenten gewinnt man auf dem angegebenen Wege leicht die folgenden *Gleichungen in Polarcoordinaten*[1]):

$$(2)\qquad \left\{\begin{aligned} \varepsilon A\frac{\partial Z}{\partial t} + 4\pi\lambda A Z &= \frac{1}{r}\frac{\partial r\Psi}{\partial r} - \frac{1}{r}\frac{\partial \mathsf{P}}{\partial \varphi},\\ \varepsilon A\frac{\partial R}{\partial t} + 4\pi\lambda A R &= \frac{1}{r}\frac{\partial \mathsf{Z}}{\partial \varphi} - \frac{\partial \Psi}{\partial z},\\ \varepsilon A\frac{\partial \Phi}{\partial t} + 4\pi\lambda A \Phi &= \frac{\partial \mathsf{P}}{\partial z} - \frac{\partial \mathsf{Z}}{\partial r}, \end{aligned}\right.$$

1) Wegen der allgemeineren Aufgabe der Umrechnung der Maxwell'schen Gleichungen in beliebige orthogonale Coordinaten vgl. M. Abraham, Die elektrischen Schwingungen um einen stabförmigen Leiter § 1. Berlin 1897 oder Wied. Ann. **66.** p. 438. 1898.

Digitized by Google

$$(2') \qquad \begin{cases} \mu A \dfrac{\partial \mathsf{Z}}{\partial t} = -\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial r \Phi}{\partial r} + \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial R}{\partial \varphi}, \\ \mu A \dfrac{\partial \mathsf{P}}{\partial t} = -\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial Z}{\partial \varphi} + \dfrac{\partial \Phi}{\partial z}, \\ \mu A \dfrac{\partial \Psi}{\partial t} = -\dfrac{\partial R}{\partial z} + \dfrac{\partial Z}{\partial r}. \end{cases}$$

Wir nehmen ferner an, dass der gesammte elektrodynamische Zustand rund um den Draht symmetrisch vertheilt ist und dass die elektrische Kraft überall in die durch die Drahtaxe gelegte Meridianebene falle. Der Zeit nach setzen wir den Zustand als rein periodisch voraus. Alsdann ist $\partial / \partial \varphi = 0$ und $\Phi = 0$; gleichzeitig folgt aus dem identischen Verschwinden irgend eines Differentialquotienten $\partial / \partial t$, dass die betr. Grösse selbst identisch verschwindet. Darauf betrachten wir die beiden ersten Gleichungen des Tripels (2'). Diese geben $\partial \mathsf{Z} / \partial t = 0$ und $\partial \mathsf{P} / \partial t = 0$, woraus $\mathsf{Z} = 0$, $\mathsf{P} = 0$ zu schliessen ist, und es wird die letzte Gleichung des Tripels (2) identisch befriedigt.

Somit bleiben nur die drei zu einander senkrechten Componenten Z, R, und Ψ übrig, zwischen denen die folgenden Beziehungen bestehen:

$$(3) \qquad \begin{cases} \varepsilon A \dfrac{\partial Z}{\partial t} + 4\pi\lambda A Z = \dfrac{1}{r}\dfrac{\partial r \Psi}{\partial r}, \\ \varepsilon A \dfrac{\partial R}{\partial t} + 4\pi\lambda A R = -\dfrac{\partial \Psi}{\partial z}, \\ \mu A \dfrac{\partial \Psi}{\partial t} = -\dfrac{\partial R}{\partial z} + \dfrac{\partial Z}{\partial r}. \end{cases}$$

Es ist nun bemerkenswerth, dass man im vorliegenden Falle — ähnlich wie in den Problemen der Elektrostatik — die Kraftvectoren aus einer einzigen scalaren Function Π durch Differentiation herleiten kann. Dies Resultat ist in der oben genannten Arbeit von Hertz angegeben. Wir legen uns davon folgendermaassen Rechenschaft ab:

Wir setzen zunächst, indem wir unter Π eine neue unbekannte Function verstehen:

$$(4) \qquad \Psi = \varepsilon A \frac{\partial^2 \Pi}{\partial r \partial t} + 4\pi\lambda A \frac{\partial \Pi}{\partial r}.$$

Dann lassen sich die beiden ersten Gleichungen (3) so schreiben:

Digitized by Google

$$\left(\varepsilon A\frac{\partial}{\partial t}+4\pi\lambda A\right)Z=\left(\varepsilon A\frac{\partial}{\partial t}+4\pi\lambda A\right)\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial\Pi}{\partial r},$$

$$\left(\varepsilon A\frac{\partial}{\partial t}+4\pi\lambda A\right)R=-\left(\varepsilon A\frac{\partial}{\partial t}+4\pi\lambda A\right)\frac{\partial^2\Pi}{\partial r\,\partial z}.$$

Diese Gleichungen sind ersichtlich befriedigt, wenn wir

(5) $$Z=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial\Pi}{\partial r}$$

und

(6) $$R=-\frac{\partial^2\Pi}{\partial r\,\partial z}$$

wählen. Darauf setzen wir die Ausdrücke (4), (5) und (6) in die dritte der Gleichungen (3) ein und erhalten:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(\varepsilon\mu A^2\frac{\partial^2\Pi}{\partial t^2}+4\pi\mu C\frac{\partial\Pi}{\partial t}\right)=\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial\Pi}{\partial r}+\frac{\partial^2\Pi}{\partial z^2}\right),$$

wobei die elektromagnetisch gemessene Leitfähigkeit $C=\lambda A^2$ an Stelle der elektrostatisch gemessenen eingeführt ist, damit der Buchstabe λ im Folgenden für die Bezeichnung von Wellenlängen verfügbar wird.

Letzterer Gleichung genügen wir dadurch, dass wir Π der Bedingung unterwerfen:

(7) $$\varepsilon\mu A^2\frac{\partial^2\Pi}{\partial t^2}+4\pi\mu C\frac{\partial\Pi}{\partial t}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial\Pi}{\partial r}+\frac{\partial^2\Pi}{\partial z^2},$$

in welcher die rechte Seite, nebenbei bemerkt, gleich dem bekannten zweiten Differentialparameter $\Delta\Pi$ ist. *Bestimmen wir also Π als Lösung der Differentialgleichung* (7), *so erhalten wir in den Ausdrücken* (4), (5) *und* (6) *solche Werthe unserer drei Kraftcomponenten, welche die Maxwell'schen Gleichungen* (3) *befriedigen.*

§ 3. Abhängigkeit des Zustandes von der Zeit und von den Coordinaten z und r.

Der Zustand wurde bereits oben der Zeit nach als *rein periodisch* vorausgesetzt. Die Periode sei τ. Wir wollen jetzt die Annahme hinzufügen, dass er auch *rein harmonisch* verlaufe, d. h. durch eine einzelne Exponentialfunction von der Form $e^{2\pi it/\tau}$ gegeben sei.

Beide Annahmen entsprechen allerdings nicht genau den wirklichen Verhältnissen. Denn einerseits weiss man, dass die successiven Schwingungen je nach der Form des Erregers

Digitized by Google

schneller oder langsamer an Stärke abnehmen, andererseits wird die Gestalt der einzelnen Schwingung nicht gerade mit der Sinuscurve übereinstimmen.

Es liegt nun vielleicht nahe, die Abhängigkeit von der Zeit nicht als reine, sondern als gedämpfte Sinusschwingung anzusetzen, wie es thatsächlich in vielen Arbeiten geschieht. Dies hat aber sein Missliches. Verfolgt man nämlich eine gedämpfte Sinusschwingung zeitlich weit genug rückwärts, so wachsen die Amplituden schliesslich über alle Grenzen, was physikalisch keinen Sinn hat. Man sage nicht, dass man den Zustand nur von einem Zeitpunkte an betrachtet, an welchem die Amplitude bereits nicht übermässig gross ist. Thatsächlich setzt man in der Formel den Zustand der gedämpften Sinuswelle für alle Zeiten gültig voraus, so dass sich auch die bei negativem t unendlich wachsenden Amplituden geltend machen und die Ausbreitung der Welle beeinflussen würden. Deshalb halten wir lieber an der rein periodischen Abhängigkeit fest, welche zwar nicht experimentell zutreffend, aber auch nicht physikalisch widersinnig ist.

Das Ideale wäre natürlich die Abhängigkeit von der Zeit folgendermaassen festzulegen: Bis zu einem gewissen Zeitpunkt herrscht Ruhe, von da ab setzt eine gedämpfte Sinuswelle ein. Indessen würde die Behandlung dieses complicirten, nicht durch eine einheitliche Formel bestimmten Abhängigkeitsgesetzes höchst unübersichtlich werden.

Was die Abweichung der einzelnen Schwingung von der rein harmonischen Sinuswelle betrifft, so ist diese unbedenklich. Wir können ja nach Fourier durch Uebereinanderlagerung von rein harmonischen Schwingungen der Periode τ, $\frac{1}{2}\tau$, $\frac{1}{3}\tau$ ... jede beliebige Curve, also auch die im Experiment stattfindende, während des Intervalls τ genau wiedergeben. Jede dieser Schwingungen hätten wir dann nach der im Folgenden anzugebenden Methode gesondert zu behandeln. Diese Zerlegung liegt durchaus in der Natur der Sache. Wie wir nämlich sehen werden, ergiebt sich je nach der Länge der Schwingungsperiode ein etwas verschiedener Werth der Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Von einer einheitlichen Grösse der Fortpflanzung kann man bei einer nicht harmonischen Schwingung überhaupt nicht reden.

Digitized by Google

Wir bemerken noch, dass die *zeitliche* Dämpfung, von der zuletzt die Rede war, nicht verwechselt werden darf mit der *örtlichen* Dämpfung, der Amplitudenverminderung beim Fortschreiten der Welle längs des Drahtes, die später wichtig werden wird.

Sodann 'specialisiren wir auch die Abhängigkeit des Zustandes von der Coordinate z: Wir nehmen an, dass auch diese durch eine einfache Exponentialfunction in der Form e^{icz} dargestellt werde. Diese Annahme ist natürlich an sich willkürlich und kann, wenn überhaupt, nur durch den Erfolg gerechtfertigt werden, nämlich so, dass wir zeigen: Wir können mit dieser speciellen Annahme allen Bedingungen des Problems gerecht werden. Gleichzeitig werden wir aber, wenn dieses möglich ist, sicher sein, mit dieser einfachsten Annahme den einfachsten und physikalisch wichtigsten Zustand zu treffen.

Die soeben eingeführte Constante c werden wir zunächst (vgl. § 5) als reell ansehen. In diesem Falle setzen wir

$$c = \frac{2\pi}{\lambda}, \tag{8}$$

sodass λ die *Wellenlänge der Schwingung*, d. h. den Abstand zweier Punkte bedeutet, welche zu gleicher Zeit gleiche Amplitude und Phase der Schwingung besitzen. Nachdem wir uns dann überzeugt haben werden, dass ein reelles c zwar formal mathematisch zulässig, aber physikalisch bedeutungslos ist, werden wir c als complexe Grösse annehmen und

$$c = \frac{2\pi}{\lambda} - i\varkappa \tag{8'}$$

setzen. λ kann dann immer noch als *Wellenlänge* angesprochen werden, während $\varkappa$ die Stärke der (örtlichen) *Dämpfung* beim Fortschreiten der Welle längs des Drahtes misst.

Für die Function Π ergiebt sich auf solche Weise (unter $\Re e$ den reellen Theil des dahinter stehenden complexen Ausdrucks verstanden) der folgende Ansatz:

$$\Pi = \Re e\,(e^{2\pi i t/\tau + icz}\,u); \tag{9}$$

die Function u hängt dann nur noch von der einen Variabeln r ab. Die Art dieser Abhängigkeit ist nun festzustellen.

Digitized by Google

Aus der Differentialgleichung (7) ergiebt sich für u folgende Gleichung:

$$\left\{-\varepsilon\mu A^2\left(\frac{2\pi}{\tau}\right)^2 + 4\pi\mu C\frac{2\pi i}{\tau}\right\}u = \frac{d^2u}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{du}{dr} - c^2u.$$

Hierfür können wir einfacher schreiben:

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{du}{dr} + (k^2 - c^2)u = 0, \tag{10}$$

wenn wir die Abkürzung einführen:

$$k^2 = \varepsilon\mu A^2\left(\frac{2\pi}{\tau}\right)^2 - 4\pi\mu C\frac{2\pi i}{\tau}. \tag{11}$$

Die Constante k^2 besitzt im Innern des Drahtes einen anderen Werth, wie in der umgebenden Luft, in welcher $\varepsilon = \mu = 1$ und $C = 0$ ist. Wir wollen die umgebende Luft als das Medium I von dem Drahte als dem Medium II unterscheiden und wollen entsprechend den Werth von k^2 in I und II mit k_1^2 und k_2^2 bezeichnen. Diese beiden Constanten charakterisiren das elektrodynamische Verhalten der Medien I und II vollkommen.

Ferner werden wir fürs Erste die Möglichkeit offen lassen müssen, dass auch die Constante c in beiden Medien verschiedene Werthe (c_1 und c_2) haben könne. Endlich werden wir für u in I und II zwei verschiedene Ausdrücke erhalten, welche u_1 und u_2 heissen sollen.

Der Zusammenhang zwischen u_1 und u_2 wird durch die Grenzbedingungen an der Drahtoberfläche vermittelt, welche bekanntlich besagen, dass die in die Grenzfläche fallenden Componenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{M}$ auf beiden Seiten gleich sein müssen. Es sind dieses die Componenten Z und Ψ. Wir haben also für die Oberfläche des Drahtes, wo $r = \varrho$ sein möge, zu verlangen:

$$Z_1 = Z_2, \quad \Psi_1 = \Psi_2.$$

Nun folgt aber aus den Werthen (4), (5) und (6) unserer drei Kraftcomponenten, wenn wir hier den Ausdruck (9) für Π eintragen:

$$\left\{\begin{aligned} Z &= \Re\left(e^{2\pi i t/\tau + i c z}(c^2 - k^2)u\right), \\ R &= -\Re\left(e^{2\pi i t/\tau + i c z} i c \frac{du}{dr}\right), \\ \Psi &= \Re\left(e^{2\pi i t/\tau + i c z}\left(\varepsilon A\frac{2\pi i}{\tau} + \frac{4\pi C}{A}\right)\frac{du}{dr}\right) \\ &= \Re\left(e^{2\pi i t/\tau + i c z}\frac{i\tau k^2}{2\pi\mu A}\frac{du}{dr}\right). \end{aligned}\right. \tag{12}$$

Digitized by Google

Mithin liefern die vorher genannten Oberflächenbedingungen für $r = \varrho$:

$$e^{i c_1 z}(k_1^2 - c_1^2) u_1 = e^{i c_2 z}(k_2^2 - c_2^2) u_2$$

und

$$\frac{k_1^2}{\mu_1} \frac{d u_1}{d r} = \frac{k_2^2}{\mu_2} \frac{d u_2}{d r}.$$

Aus der ersten dieser Gleichungen schliessen wir leicht $c_1 = c_2$. Da nämlich in

$$e^{i(c_1 - c_2) z} = \frac{(k_2^2 - c_2^2) u_2}{(k_1^2 - c_1^2) u_1}$$

die linke Seite nur von z, die rechte nur von r abhängt, so müssen sich beide Seiten auf eine Constante reduciren, welche nur die Einheit sein kann. Wir werden daher in Zukunft für den gemeinsamen Werth von c_1 und c_2 wieder c schreiben können.

Die vollständigen Bestimmungsgleichungen für unsere Functionen u_1 und u_2 lauten daher folgendermaassen:

(I) $r > \varrho$ $\quad \frac{d^2 u_1}{d r^2} + \frac{1}{r} \frac{d u_1}{d r} + (k_1^2 - c^2) u_1 = 0,$

(II) $r < \varrho$ $\quad \frac{d^2 u_2}{d r^2} + \frac{1}{r} \frac{d u_2}{d r} + (k_2^2 - c^2) u_2 = 0,$

(III) $r = \varrho$

$$\begin{cases} (k_1^2 - c^2) u_1 = (k_2^2 - c^2) u_2, \\ \frac{k_1^2}{\mu_1} \frac{d u_1}{d r} = \frac{k_2^2}{\mu_2} \frac{d u_2}{d r}. \end{cases}$$

§ 4. Vorbemerkungen über die Bessel'schen Functionen.

Die Differentialgleichungen (I) und (II) lassen sich leicht durch geeignete Wahl der unabhängigen Veränderlichen auf die gemeinsame Form der Bessel'schen Differentialgleichung

$$\frac{d^2 u}{d x^2} + \frac{1}{x} \frac{d u}{d x} + u = 0 \tag{13}$$

bringen. Ihre Lösungen sind die sogenannten Bessel'schen Functionen erster und zweiter Art, $J(x)$ und $K(x)$, welche man für alle Werthe von x durch die folgenden Integrale[1]) definiren kann:

1) Vgl. Heine, Handb. d. Kugelf., Gleichung (30a) und (30b). Man bemerke, dass unser K mit dem Heine'schen nur in der positiv-imaginären Halbebene übereinstimmt. Auf der reellen Axe und in der

Digitized by Google

$$(14)\quad J(x)=\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} e^{ix\cos\alpha}\,d\alpha,\qquad K(x)=\frac{1}{i}\int_0^{\beta+i\infty} e^{ix\cos\alpha}\,d\alpha.$$

Im zweiten Integral bedeutet β irgend eine Zahl, welche, wenn $x=re^{i\varphi}$ gesetzt wird, zwischen φ und $\varphi-\pi$ liegt. K ist für alle endlichen Werthe ausser für $x=0$, J für alle endlichen Werthe endlich.

Wir werden eine Reihe von Eigenschaften der Bessel'schen Functionen, namentlich auch bei complexen Werthen des Argumentes, nöthig haben, welche wir hier kurz zusammenstellen.

a) Die Function $J(x)$ gestattet für alle Werthe des Argumentes die Entwickelung[1]):

$$(a,1)\quad J(x)=1-\frac{1}{1!^2}\left(\frac{x}{2}\right)^2+\frac{1}{2!^2}\left(\frac{x}{2}\right)^4-\frac{1}{3!^2}\left(\frac{x}{2}\right)^6+\cdots$$

Diese Reihe ist natürlich nur für hinreichend kleine x praktisch brauchbar — wir setzen $|\frac{1}{2}x|<1$ voraus[2]) — und auch dann nur, wenn man den Fehler beim Abbrechen der Reihe abschätzen kann. Letzteres lässt sich folgendermaassen leicht bewerkstelligen. Wir haben

$$\left|J(x)-\left(1-\frac{1}{1!^2}\left(\frac{x}{2}\right)^2+\cdots\pm\frac{1}{k!^2}\left(\frac{x}{2}\right)^{2k}\right)\right|<\frac{1}{(k+1)!^2}\left|\frac{x}{2}\right|^{2k+2}$$

$$\left(1+\left|\frac{x}{2}\right|^2+\left|\frac{x}{2}\right|^4+\cdots\right)=\frac{1}{(k+1)!^2}\left|\frac{x}{2}\right|^{2k+2}\left(1-\left|\frac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}.$$

Nehmen wir also, was meistens ausreichen wird, $k=1$, d. h. brechen wir die Reihe mit dem zweiten Gliede ab, so haben wir

$$(a,2)\qquad J(x)=1-\left(\frac{x}{2}\right)^2+\frac{\vartheta}{4}\left|\frac{x}{2}\right|^4\left(1-\left|\frac{x}{2}\right|^2\right)^{-1},$$

wo ϑ eine unbekannte Zahl vom absoluten Betrage <1 bedeutet. Ebenso findet man:

$$(a,2)\qquad J'(x)=-\frac{x}{2}\left(1-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{2}\right)^2\right)+\frac{\vartheta}{12}\left|\frac{x}{2}\right|^5\left(1-\left|\frac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}.$$

negativ-imaginären Halbebene ist die Heine'sche Definition für uns nicht brauchbar, weil sie sich nicht durch analytische Fortsetzung aus den Werthen der positiv-imaginären Halbebene ergiebt.

1) Vgl. Heine, l. c. Gleichung (14c).

2) Das Zeichen | | deutet, wie üblich, den absoluten Betrag der dazwischen stehenden complexen Grösse an.

Digitized by Google

Brechen wir die Reihe dagegen schon beim ersten Gliede ab, so können wir schreiben:

$$\text{(a,3)} \quad \begin{cases} J(x) = 1 + \vartheta \left|\frac{x}{2}\right|^2 \left(1 - \left|\frac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}, \\ J'(x) = \vartheta \left|\frac{x}{2}\right| \left(1 - \left|\frac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}. \end{cases}$$

Natürlich bedeutet in diesen und den folgenden Formeln das Zeichen ϑ lauter verschiedene unbekannte Zahlen vom absoluten Betrage < 1.

Wie diese Abschätzung im Falle $|\frac{1}{2}x| > 1$ und $k > 1$ zu modificiren wäre, ist leicht zu sehen.

b) Neben $J(x)$ (oder ausführlicher geschrieben $J_0(x)$) bezeichnet man auch die Functionen[1])

$$J_n(x) = \frac{1}{n!}\left(\frac{x}{2}\right)^n \left(1 - \frac{1}{1(n+1)}\left(\frac{x}{2}\right)^2 + \frac{1}{1.2(n+1)(n+2)}\left(\frac{x}{2}\right)^4 - \ldots\right)$$

als Bessel'sche Functionen. Aus dieser Reihe findet man leicht, unter der abermaligen Annahme $|\frac{1}{2}x| < 1$:

$$|J_n(x)| < \frac{1}{n!}\left|\frac{x}{2}\right|^n \left(1 - \left|\frac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}.$$

Da ferner allgemein gilt[2]):

$$J_n'(x) = \frac{n}{x} J_n(x) - J_{n+1}(x),$$

so können wir schreiben:

$$|J_n'(x)| < \frac{1}{(n-1)!}\left|\frac{x}{2}\right|^{n-1} \left(1 - \left|\frac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}.$$

Wir merken uns insbesondere die folgenden Ausdrücke an:

$$\text{(b,1)} \quad J_2(x) = \frac{\vartheta}{2!}\left|\frac{x}{2}\right|^2 \left(1 - \left|\frac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}, \quad J_4(x) = \frac{\vartheta}{4!}\left|\frac{x}{2}\right|^4 \left(1 - \left|\frac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}, \ldots$$

$$\text{(b,2)} \quad J_2'(x) = \vartheta \left|\frac{x}{2}\right| \left(1 - \left|\frac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}, \quad J_4'(x) = \frac{\vartheta}{3!}\left|\frac{x}{2}\right|^3 \left(1 - \left|\frac{x}{2}\right|^3\right)^{-1} \ldots.$$

c) Unsere Bessel'sche Function $K(x)$ gestattet die folgende Darstellung[3]):

$$K(x) = J(x)\left(\log\frac{2}{x} + \frac{i\pi}{2} + C\right) - 2\left(J_2(x) - \tfrac{1}{2}J_4(x) + \tfrac{1}{3}J_6(x) - \ldots\right).$$

1) Vgl. Heine, l. c. Gleichung (14c).

2) Vgl. Heine, l. c. § 61 B.

3) Vgl. Heine, l. c. Gleichung (44 f). Man beachte die dort für complexe x mit positiv-imaginärem Theil angegebene Modification, welche dem Gliede $i\pi/2$ unserer Formel entspricht.

Digitized by Google

Die sogenannte Mascheroni'sche Constante C hat den Werth 0,577 ... Setzen wir noch $C = \log \gamma$, wo $\gamma = 1{,}781$ wird, und beachten, dass $e^{i\pi/2} = i$ ist, so können wir auch schreiben:

$$(c,1) \qquad K(x) = J(x) \log \frac{2\,i\,\gamma}{x} - 2\left(J_2(x) - \tfrac{1}{2} J_4(x) + \tfrac{1}{3} J_6(x) - \ldots\right)$$

und

$$(c,2) \qquad \begin{cases} K'(x) = -\dfrac{1}{x} J(x) + J'(x) \log \dfrac{2\,i\,\gamma}{x} \\ \qquad\qquad - 2\left(J_2'(x) - \tfrac{1}{2} J_4'(x) + \tfrac{1}{3} J_6'(x) - \ldots\right). \end{cases}$$

Für genügend kleine Werthe von x wird also $K(x)$ durch $\log 2\,i\gamma/x$, $K'(x)$ durch $-1/x$ dargestellt. Wir müssen ein Urtheil darüber gewinnen, wie genau diese Darstellung ist. Aus (c,1) folgt:

$$\left|K(x) - \log \frac{2\,i\,\gamma}{x}\right| < J(x) - 1 \left|\log \frac{2\,i\,\gamma}{x}\right| + 2\left(J_2(x) + J_4(x) + \ldots\right),$$

also, wenn wir aus (a,3) und (b,1) einsetzen:

$$\left|K(x) - \log \frac{2\,i\,\gamma}{x}\right| <$$

$$\left(\left|\frac{x}{2}\right|^2 \left|\log \frac{2\,i\,\gamma}{x}\right| + \left|\frac{x}{2}\right|^2 + \left|\frac{x}{2}\right|^4 + \ldots\right)\left(1 - \left|\frac{x}{2}\right|^2\right)^{-1} =$$

$$\left|\frac{x}{2}\right|^2 \left\{\left|\log \frac{2\,i\,\gamma}{x}\right| + \left(1 - \left|\frac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}\right\}\left(1 - \left|\frac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}.$$

Ebenso ergiebt sich aus (c,2) mit Rücksicht auf (a,3) und (b,2):

$$\left|K'(x) + \frac{1}{x}\right| < \left|\frac{x}{2}\right| \left\{\frac{1}{2} + \left|\log \frac{2\,i\,\gamma}{x}\right| + 2\left(1 - \left|\frac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}\right\}\left(1 - \left|\frac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}.$$

Somit gewinnen wir:

$$(c,3) \qquad \begin{cases} K(x) = \log \dfrac{2\,i\,\gamma}{x} + \vartheta \left|\dfrac{x}{2}\right|^2 \left\{\left|\log \dfrac{2\,i\,\gamma}{x}\right| + \left(1 - \left|\dfrac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}\right\}\left(1 - \left|\dfrac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}, \\ K'(x) = -\dfrac{1}{x} + \vartheta \left|\dfrac{x}{2}\right| \left\{\dfrac{1}{2} + \left|\log \dfrac{2\,i\,\gamma}{x}\right| + 2\left(1 - \left|\dfrac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}\right\}\left(1 - \left|\dfrac{x}{2}\right|^2\right)^{-1}. \end{cases}$$

d) Für grosse Werthe von x bedient man sich zur Berechnung der Bessel'schen Functionen gewisser semiconvergenter Entwickelungen. Wir entnehmen dieselben einer Arbeit

Digitized by Google

von H. Weber[1]), in der die für uns nothwendige Fehlerabschätzung bei complexen Werthen des Argumentes durchgeführt ist. Für $J(x)$ haben wir

$$\text{(d, 1)} \qquad J(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}}\,\frac{1}{2i}\left(e^{i\left(x+\frac{\pi}{4}\right)}S_1 - e^{-i\left(x+\frac{\pi}{4}\right)}S_2\right),$$

wo die Functionen S_1 und S_2, je nachdem man sie beim ersten oder zweiten Gliede abbricht, mit Hinzufügung der Fehlerabschätzung folgende Bedeutung haben:

$$\text{(d, 2)} \qquad S_1 = S_2 = 1 + \vartheta\,\frac{\pi}{8|x|}\,\frac{(1+2/|x|)^2}{(1-3/4|x|)^5}$$

bez.

$$\text{(d, 3)} \quad \begin{cases} S_1 = 1 + \dfrac{1}{8ix} + \vartheta\,\dfrac{9}{16|x|^2}\,\dfrac{(1+2/|x|)^2}{(1-3/4|x|)^5}, \\ S_2 = 1 - \dfrac{1}{8ix} + \vartheta\,\dfrac{9}{16|x|^2}\,\dfrac{(1+2/|x|)^2}{(1-3/4|x|)^5}. \end{cases}$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass x einen positiv-reellen Theil hat. Bei einem x mit negativ-reellem Theile bedient man sich der Beziehung $J(-x) = J(x)$.

Aehnlich lässt sich der Differentialquotient $J'(x)$ berechnen. Es wird

$$\text{(d, 4)} \qquad J'(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi x}}\,\frac{1}{2}\left(e^{i\left(x+\frac{\pi}{4}\right)}S_1 + e^{-i\left(x+\frac{\pi}{4}\right)}S_2\right),$$

wobei jetzt S_1 und S_2 die Bedeutung haben:

$$\text{(d, 5)} \qquad S_1 = S_2 = 1 + \vartheta\,\frac{3\pi}{8|x|}\,(1 - 1/4|x|)^{-3}$$

bez.

$$\text{(d, 6)} \quad \begin{cases} S_1 = 1 - \dfrac{3}{8ix} + \vartheta\,\dfrac{15}{32|x|^2}\,(1 - 1/4|x|)^{-3} \\ S_2 = 1 + \dfrac{3}{8ix} + \vartheta\,\dfrac{15}{32|x|^2}\,(1 - 1/4|x|)^{-3} \end{cases}$$

Wir erkennen hieraus, *dass $J(x)$ im Unendlichen der reellen Axe verschwindet wie $x^{-1/2}$, dagegen überall sonst im Unendlichen der complexen Ebene wie die Exponentialfunction mit positivem*

1) H. Weber, Zur Theorie der Bessel'schen Functionen, Math. Ann. **37**. Vgl. insbesondere Gleichungen (19), (30), (32) und (23), (25).

Digitized by Google

Exponenten unendlich wird. Insbesondere ergiebt sich noch für ein x mit nicht verschwindendem imaginären Theile:

$$\text{(d, 7)} \qquad \lim_{x=\infty} \frac{J(x)}{J'(x)} = \pm i,$$

je nachdem x einen positiven oder negativen imaginären Bestandtheil hat.

e) Das Verhalten von $K(x)$ bei unendlich wachsendem $|x|$ wird durch die Gleichung gegeben

$$\text{(e, 1)} \qquad K(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}}\, e^{i\left(x+\frac{\pi}{4}\right)}.$$

Dabei ist zu beachten, dass $K(x)$ keine eindeutige, sondern eine unendlich vieldeutige Function ist, wie schon aus dem Auftreten des Logarithmus in Gleichung (c, 1) hervorgeht. Lässt man nämlich die Variabeln einmal um den Nullpunkt der complexen Ebene herumlaufen, so ändert sich dabei K um $2\pi i J(x)$. Daher gilt die letzte Formel nur, wenn man die x-Ebene vom Nullpunkte aus- und zwar längs der negativ, imaginären Axe aufschneidet. Ueberschreitet man diese Axe, so ist auf der rechten Seite von (e, 1) ein geeignetes Multiplum des asymptotischen Werthes von $2\pi i J(x)$ hinzuzufügen. Hieraus ergiebt sich:

Unter den unendlich vielen Zweigen, aus denen die Function $K(x)$ besteht, giebt es einen, welcher im Unendlichen der positiv-imaginären Halbebene und auf der reellen Axe verschwindet, und zwar bez. wie die Exponentialfunction mit negativem Exponenten oder wie $x^{-1/2}$.

Dieser Zweig soll der *Hauptzweig* der Function $K(x)$ genannt werden. Er entspricht dem sogenannten *Hauptwerthe* des Logarithmus in Gleichung (c, 1), d. h. dem Modulo $2\pi i$ kleinsten Werthe, welchem der dort vorkommende Logarithmus bei gegebenem x gleich gesetzt werden kann. *Alle anderen Zweige von $K(x)$ werden ebenso wie $J(x)$ überall im Unendlichen der complexen Ebene unendlich gross.*

Die Eigenschaft, im Unendlichen für ein gewisses Gebiet zu verschwinden, verleiht der Function $K(x)$ vor anderen particulären Lösungen der Bessel'schen Differentialgleichung und dem Hauptzweige dieser Function vor anderen Zweigen derselben Function für unsere Zwecke eine besondere Wichtigkeit.

Digitized by Google

§ 5. Nachweis der Nothwendigkeit einer örtlichen Dämpfung. Die transcendente Gleichung für c.

Wenn man die Differentialgleichungen I und II vom Schlusse des vorletzten Paragraphen mit der Gleichung (13) vom Beginn des letzten Paragraphen vergleicht, so sieht man, dass jenen durch die Bessel'schen Functionen mit dem Argumente

$$\sqrt{k_1^2 - c^2} \cdot r \quad \text{und} \quad \sqrt{k_2^2 - c^2} \cdot r$$

genügt wird. Wir bekommen daher als allgemeine Lösung von I und II:

$$(15) \qquad \begin{cases} u_1 = A_1 K(\sqrt{k_1^2 - c^2} \cdot r) + B_1 J(\sqrt{k_1^2 - c^2} \cdot r) \\ u_2 = A_2 J(\sqrt{k_2^2 - c^2} \cdot r) + B_2 K(\sqrt{k_2^2 - c^2} \cdot r). \end{cases}$$

Die Grössen A und B sind näher zu bestimmende Constante. Zunächst sieht man sofort, dass B_2 verschwinden muss, da K für $r = 0$ unendlich wird und doch andererseits u_2 im Innern des Drahtes durchweg endlich bleiben muss. In u_1 dagegen braucht der Term mit K nicht zu verschwinden, weil ja u_1 im Innern des Drahtes überhaupt keine physikalische Bedeutung hat.

Wir müssen ferner das Verhalten von u_1 im Unendlichen betrachten (wie sich u_2 im Unendlichen verhält, ist uns dagegen gleichgültig, weil u_2 ausserhalb des Drahtes keine physikalische Bedeutung hat). *Jedenfalls werden wir verlangen müssen, dass u_1 bei wachsendem r verschwindet.* Das bedeutet jedoch nur eine *vorläufige* und *noch nicht ausreichende Forderung.*

Wir denken uns zunächst c in bestimmter Weise als reelle Zahl vorgegeben, so zwar, dass $c^2 < k_1^2$ oder, was nach (8) und (11) dasselbe bedeutet, so, dass $\lambda/\tau > 1/A$, d. h. grösser als die Lichtgeschwindigkeit ist. Das Argument der Bessel'schen Functionen in u_1 ist dann reell. Infolge dessen wird u_1 bei beliebigen Werthen von A_1 und B_1 nach den Abschnitten d) und e) des vorigen Paragraphen für $r = \infty$ verschwinden wie $r^{-1/2}$. Die soeben genannte Forderung ist also erfüllt.

Ferner reichen die dann völlig disponiblen Werthe A_1, A_2, B_1 gerade aus, um den Grenzbedingungen III zu genügen, was durch bestimmte Wahl der Verhältnisse $A_1 : A_2 : B_1$ ge-

Digitized by Google

schieht. Wir sehen also, dass bei reellem $c^2 < k_1^2$ die Gleichungen (15) nach richtiger Bestimmung der Verhältnisse $A_1 : A_2 : B_1$ einen Schwingungszustand vorstellen, der allen bisher geforderten Eigenschaften genügt.

Wir behaupten aber, dass diesem Schwingungszustande keine einfache physikalische Bedeutung zukommt. Er setzt nämlich voraus, dass dem Drahte in radialer Richtung fortgesetzt Energie aus dem Unendlichen zugeführt wird, was im Experimente sicherlich nicht der Fall ist. Vielmehr findet hier die Energiezufuhr lediglich in der Richtung der Drahtaxe statt.

Die Energiezufuhr aus dem Unendlichen berechnen wir auf Grund des Poynting'schen Satzes.[1]) Wir umgeben den Draht mit einem coaxialen Cylinder von sehr grossem Radius r und betrachten einen Abschnitt desselben, welcher durch die Ebenen $z = z_0$ und $z = z_1$ begrenzt wird. Nach Poynting bestimmen wir die in die Oberfläche dieses Cylinders fallenden Componenten von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{M}$. Es sind dieses die Grössen Z nnd Ψ. Wir haben das Product dieser Grössen in den Sinus des von ihnen eingeschlossenen Neigungswinkels, welcher in unserem Falle gleich 1 ist, zu bilden, über die Oberfläche des Cylinders zu integriren und mit $4\pi A$ zu dividiren.

Der Energiefluss durch unseren Cylinderabschnitt wird daher nach dem angezogenen Satze:

$$\frac{r}{2A}\int_{z_0}^{z_1} Z\Psi\, dz.$$

Nun verschwinden bei reellem Argumente nach den Gleichungen (12) und (15) Z und Ψ gerade von der Ordnung $r^{-1/2}$ bei wachsendem r. Das Product $rZ\Psi$ behält daher in der Grenze für $r = \infty$ im allgemeinen einen von Null verschiedenen Werth; mithin findet beständig ein Energiefluss in radialer Richtung aus dem Unendlichen statt. *Der durch die Gleichungen (15) dargestellte Schwingungszustand ist also bei einem reellen Werthe von $c^2 < k_1^2$ nur dadurch zu unterhalten, dass wir parallel der Drahtaxe im Unendlichen ein künstliches*

1) Vgl. H. Hertz, l. c. p. 149.

Digitized by Google

System von elektromagnetischen Energiequellen vertheilen, welches die Energiezufuhr in der angegebenen Weise regelt. Dasselbe würde offenbar dazu dienen, um die im Drahte entwickelte *Wärme* von aussen her durch neue Energiequanten zu ersetzen und trotz der Wärmeentwickelung den Schwingungszustand längs jeder zur Drahtaxe parallelen Geraden durchschnittlich auf demselben Betrage zu erhalten.

Wir werden weiterhin nicht nöthig haben, auf diesen künstlich unterhaltenen Schwingungszustand einzugehen. *Wir werden vielmehr die Möglichkeit eines reellen $c^2 < k_1^2$, einer Fortpflanzung ohne Dämpfung ausschliessen,* und werden daher das Argument der Bessel'schen Functionen in dem Ausdrucke (15) für u_1 als nicht reell ansehen. Dann aber müssen wir nothwendigerweise $B_1 = 0$ nehmen, weil doch u_1 für $r = \infty$ verschwinden soll und $J(x)$ nach Abschnitt d) des vorigen Paragraphen für ein unendlich wachsendes nicht reelles x unendlich gross wird. Wir müssen ferner in (15) unter K den Hauptzweig dieser vieldeutigen Function verstehen und müssen das Vorzeichen der Quadratwurzel in ihrem Argumente so bestimmen, dass der imaginäre Theil des Argumentes positiv wird. Es sei etwa vorübergehend

$$\sqrt{k_1^2 - c^2} = a + ib \quad \text{und} \quad b > 0;$$

alsdann verschwindet $K(\sqrt{k_1^2 - c^2}\,.\,r)$ nach Gleichung (e,1) für $r = \infty$ im wesentlichen wie e^{-br}, sodass der Energiefluss durch einen die Drahtaxe coaxial umgebenden Cylinderabschnitt mit wachsendem r sicher zu Null wird.

Die Lösung (15) nimmt jetzt die folgende Form an:

$$(16) \qquad \begin{cases} u_1 = A_1\, K(\sqrt{k_1^2 - c^2}\,.\,r), \\ u_2 = A_2\, J(\sqrt{k_2^2 - c^2}\,.\,r). \end{cases}$$

Die Grenzbedingungen lauten nach (III):

$$(17) \qquad \begin{cases} A_1 (k_1^2 - c^2)\, K(\sqrt{k_1^2 - c^2}\,.\,\varrho) = A_2 (k_2^2 - c^2)\, J(\sqrt{k_2^2 - c^2}\,.\,\varrho), \\ A_1 \dfrac{k_1^2}{\mu_1} \sqrt{k_1^2 - c^2}\, K'(\sqrt{k_1^2 - c^2}\,.\,\varrho) = A_2 \dfrac{k_2^2}{\mu^2} \sqrt{k_2^2 - c^2}\, J'(\sqrt{k_2^2 - c^2}\,.\,\varrho), \end{cases}$$

wo unter K' und J' die Differentialquotienten dieser Functionen nach dem Argumente zu verstehen sind.

Digitized by Google

Damit die Gleichungen (17) zusammen bestehen können, muss die Determinante derselben verschwinden. Wir führen noch die Abkürzungen

$$x_1 = \sqrt{k_1^2 - c^2}\,.\,\varrho, \qquad x_2 = \sqrt{k_2^2 - c^2}\,.\,\varrho \tag{18}$$

ein, dann lautet die Bedingung für das Zusammenbestehen der Gleichungen (17):

$$\begin{vmatrix} x_1 K(x_1), & x_2 J(x_2) \\ \frac{k_1^2}{\mu_1} K'(x_1), & \frac{k_2^2}{\mu_2} J'(x_2) \end{vmatrix} = 0 \tag{19}$$

oder, anders geschrieben:

$$x_1 \frac{K(x_1)}{K'(x_1)} = \frac{k_1^2 \mu_2}{k_2^2 \mu_1} x_2 \frac{J(x_2)}{J'(x_2)}. \tag{20}$$

Diese Bedingung haben wir aufzufassen als eine (allerdings ziemlich complicirte) *transcendente Gleichung zur Bestimmung der Unbekannten* c. Ist dieselbe gelöst, so ergiebt sich das Verhältniss der Constanten $A_1 : A_2$ etwa aus der ersten der Gleichungen (17). Die Werthe A_1, A_2 selbst sind nur bis auf einen gemeinsamen willkürlichen Factor bestimmt, welcher der für irgend einen Punkt des Raumes willkürlich vorzuschreibenden Amplitude und Phase der Schwingung entspricht. Indem wir diesen Factor mit α bezeichnen, können wir etwa setzen:

$$A_1 = \frac{\alpha}{c^2 - k_1^2} \frac{1}{K(x_1)}, \qquad A_2 = \frac{\alpha}{c^2 - k_2^2} \frac{1}{J(x_2)}. \tag{21}$$

Wir sehen also, dass wir auch jetzt, wo wir c als eine disponible Unbekannte ansehen, allerdings auf ganz andere Weise wie oben, zu einem möglichen Schwingungszustande gelangen, welcher (bis auf die in einem beliebigen Punkte willkürlich vorzuschreibende Amplitude und Phase) vollkommen bestimmt ist, und welcher sich von dem früheren Zustande dadurch unterscheidet, dass seine Unterhaltung keine radiale Energiezufuhr aus dem Unendlichen erfordert.

Wir können das Resultat dieses Paragraphen auch folgendermaassen mit Worten umschreiben: Der anfangs vorausgesetzte Fall einer im übrigen willkürlichen und nur der Bedingung $\lambda / \tau > 1 / A$ entsprechend gewählten Wellenlänge

Digitized by Google

entspricht einer Schwingung, welche sich ohne Dämpfung mit einer willkürlichen, die Lichtgeschwindigkeit übertreffenden Geschwindigkeit längs des Drahtes fortpflanzt. Indem wir diesen Vorgang mit Zuhülfenahme der Poynting'schen Vorstellung als unmöglich erkannten, haben wir die *Nothwendigkeit der Dämpfung* und die *Nothwendigkeit eines ganz bestimmten und*, wie wir später sehen werden, *unterhalb der Lichtgeschwindigkeit gelegenen Werthes der Fortpflanzungsgeschwindigkeit strenge bewiesen.*

§ 6. Discussion der transcendenten Gleichung für c. Inbetrachtnahme zweier Grenzfälle.

Während die bisherigen Untersuchungen ganz allgemein gehalten waren und bei beliebigen elektrodynamischen Constanten des Drahtes und beliebiger Schwingungsfrequenz gültig waren, müssen wir nun die besonderen Verhältnisse des Experimentes berücksichtigen. Unsere transcendente Gleichung (20) ist nämlich so complicirt, dass ihre allgemeine Lösung unmöglich sein dürfte. Wir betrachten daher Grenzfälle, welche sich bei besonderer Wahl der Umstände einstellen. In diesen Grenzfällen vereinfacht sich die Gleichung erheblich, sodass sie eine bequeme Lösungsmethode zulässt. Die Wurzeln der vereinfachten Gleichung geben dann in den uns interessirenden Fällen gute Näherungswerthe für die Wurzeln der ursprünglichen Gleichung, welche man durch Einsetzen in die ursprüngliche Gleichung gegebenenfalls weiter corrigiren kann. Die Grenzfälle, die wir vornehmlich betrachten wollen, sind, zunächst etwas unbestimmt ausgedrückt:

1. $|x_1|$ klein, $|x_2|$ gross;
2. $|x_1|$ klein, $|x_2|$ klein.

Der erste Grenzfall ist in vieler Hinsicht als ein normaler zu betrachten. Er stellt sich immer dann ein, wenn das Leitungsvermögen des Drahtes hinreichend gross und das Verhältniss des Drahtradius zur Wellenlänge nicht zu klein ist und *führt auf eine Fortpflanzungsgeschwindigkeit, welche sich von der Lichtgeschwindigkeit nur sehr wenig unterscheidet, und auf einen sehr geringen Betrag der örtlichen Dämpfung.* Der zweite Grenz-

Digitized by Google

fall kann dadurch realisirt werden, dass man die Leitfähigkeit des Drahtes wiederum ziemlich gross voraussetzt und das Verhältniss des Drahtradius zur Wellenlänge möglichst klein nimmt. *In diesem zweiten Falle werden wir Abweichungen von der Lichtgeschwindigkeit bis zu einem Viertel derselben berechnen; gleichzeitig geht dann auch die Dämpfung beim Fortschreiten der Welle sehr viel schneller vor sich, wie im ersten Grenzfalle.*

1. Wenn $|x_1|$ hinreichend klein und $|x_2|$ hinreichend gross ist, können wir in erster Annäherung für $K(x_1)$ und $K'(x_1)$ die im § 4 sub c), für $J(x_2)$ und $J'(x_2)$ die ebendaselbst sub d) angegebenen Grenzwerthe eintragen. Da $x_2 = \varrho\sqrt{k_2^2 - c^2}$ durch eine Quadratwurzel, also nur bis auf das Vorzeichen definirt ist, können wir annehmen, dass x_2 einen negativen imaginären Bestandtheil hat. Alsdann haben wir einfach (vgl. § 4, Gl. (d, 7))

$$\lim_{x_2 = \infty} \frac{J(x_2)}{J'(x_2)} = -i$$

und

$$K(x_1) = \log \frac{2i\gamma}{x_1}, \qquad K'(x_1) = -\frac{1}{x_1}.$$

Wir können aber gleich noch eine weitere Vereinfachung einführen. Da nämlich $|x_1| = |\sqrt{\varrho^2 k_1^2 - \varrho^2 c^2}$ klein sein sollte und da überdies ϱk_1, d. h. das mit 2π multiplicirte Verhältniss des Drahtradius zur Wellenlänge bei den Hertz'schen Versuchen allemal klein ist, so wird auch ϱc eine kleine Zahl werden. Andererseits sollte $|x_2| = |\sqrt{\varrho^2 k_2^2 - \varrho^2 c^2}|$ gross sein. Wir werden daher die kleine Zahl $\varrho^2 c^2$ gegen die grosse $\varrho^2 k_2^2$ streichen und einfach $x_2 = \varrho k_2$ setzen können, umsomehr, als es sich zunächst um nichts Definitives, sondern nur um ein versuchsweises Bestimmen von Näherungswerthen handelt.

Unsere transcendente Gleichung geht hiernach über in

$$x_1^2 \log \frac{2i\gamma}{x_1} = i\varrho \frac{k_1^2 \mu_2}{k_2 \mu_1}.$$

Hierfür schreiben wir der Reihe nach

$$\frac{x_1^2}{2} \log \left(\frac{x_1}{2i\gamma}\right)^2 = -i\varrho \frac{k_1^2 \mu_2}{k_2 \mu_1},$$

oder

Digitized by Google

$$\left(\frac{x_1}{2i\gamma}\right)^2 \log\left(\frac{x_1}{2i\gamma}\right)^2 = \frac{i\varrho}{2\gamma^2}\,\frac{k_1^2\mu_2}{k_2\mu_1},$$

oder endlich

$$x \log x = y, \tag{22}$$

indem wir die Abkürzungen benutzen:

$$x = \left(\frac{x_1}{2i\gamma}\right)^2, \qquad y = \frac{i\varrho}{2\gamma^2}\,\frac{k_1^2\mu_2}{k_2\mu_1}. \tag{22'}$$

Wir sind somit von der complicirten Gleichung (20) zu der ziemlich einfachen Gleichung (22) übergegangen. Wenn die letztere eine Wurzel x von hinreichend kleinem absoluten Betrage besitzt, so wird diese gleichzeitig einen Näherungswerth für die Wurzel der ursprünglichen Gleichung abgeben.

2. Wenn sowohl $|x_1|$ wie $|x_2|$ hinreichend klein sind, können wir sowohl die Bessel'schen Functionen zweiter, wie die erster Art durch ihre Grenzwerthe bei *kleinem* Argument ersetzen, d. h.

$$K(x_1) = \log\frac{2i\gamma}{x_1}, \quad K'(x_1) = -\frac{1}{x_1}, \quad J(x_2) = 1, \quad J'(x_2) = -\frac{x_2}{2}$$

nehmen. Alsdann fällt x_2 aus unserer Gleichung vollständig heraus und wir erhalten:

$$x_1^2 \log\frac{2i\gamma}{x_1} = 2\,\frac{k_1^2\mu_2}{k_2^2\mu_1},$$

oder

$$\left(\frac{x_1}{2i\gamma}\right)^2 \log\left(\frac{x_1}{2i\gamma}\right)^2 = \frac{1}{\gamma^2}\,\frac{k_1^2\mu_2}{k_2^2\mu_1},$$

oder endlich

$$x \log x = y, \tag{23}$$

indem wir schreiben

$$x = \left(\frac{x_1}{2i\gamma}\right)^2, \qquad y = \frac{1}{\gamma^2}\,\frac{k_1^2\mu_2}{k_2^2\mu_1}. \tag{23'}$$

Wir haben also dieselbe Gleichung, wie im Falle 1, nur mit veränderter Bedeutung von y.

Wiederum werden wir erwarten können, dass eine hinreichend kleine Wurzel x unserer vereinfachten Gleichung, sofern eine solche existirt, einen Näherungswerth für die Lösung der ursprünglichen Gleichung liefern wird.

Digitized by Google

§ 7. Qualitative und quantitative Behandlung der vereinfachten Gleichung.

Wir behandeln jetzt die Gleichung (22), auf welche die Grenzfälle 1 und 2 des vorigen Paragraphen führten, unter der in den folgenden Beispielen zutreffenden Annahme, dass y eine Zahl von sehr kleinem absolutem Betrage im zweiten Quadranten der complexen Ebene ist. Indem wir die numerischen Details für die folgenden Paragraphen aufsparen, geben wir hier ein allgemeines Schema für die Auflösung an.

Ein erster Ueberschlag über Lage und Grösse der Wurzeln lässt folgendes erkennen. Wenn y und daher auch $x \log x$ eine sehr kleine Zahl ist, so muss entweder $\log x$ oder x nahezu Null, d. h. x nahezu 1 oder 0 sein. Der letztere Fall sondert sich dabei in eine unendliche Reihe von Unterfällen. Je nachdem wir nämlich für $\log x$ den „Hauptwerth" (vgl. § 4) oder einen der unendlich vielen anderen Werthe nehmen, welche sich von dem Hauptwerth um Multipla von $2\pi i$ unterscheiden, wird sich für x eine unendliche Serie von Werthen ergeben, welche nach Null abnehmen, derart, dass das Product dieser Werthe mit $\log x$ allemal gleich der gegebenen Grösse y wird. Wir haben hiernach eine Wurzel in der Nähe von 1 und unendlich viele Wurzeln in der Nähe des Nullpunktes der x-Ebene zu erwarten.

Diese Erwartung wird durch das Ergebniss der geometrischen Ueberlegung bestätigt.

Wir lösen die Gleichung (22), nachdem wir sie durch x dividirt haben, in einen reellen und imaginären Theil auf. Setzen wir $x = r e^{i\varphi}$, $y = \varrho e^{i\psi}$, so entsteht:

$$\log r = \frac{\varrho}{r} \cos(\psi - \varphi), \tag{24}$$

$$\varphi = \frac{\varrho}{r} \sin(\psi - \varphi). \tag{24'}$$

Jeder von diesen beiden Gleichungen entspricht in der complexen x-Ebene, deren Punkte wir uns durch die Polarcoordinaten r und φ unterschieden denken, eine (übrigens aus mehreren Aesten bestehenden) Curve.

Digitized by Google

Um die Gestalt beider Curven anzugeben, markiren wir uns den Punkt $y = (\varrho, \psi)$ und schlagen folgende Kreise

den Kreis K mit dem Radius 1 um den Punkt 0,

„ „ K_1 „ „ „ $\frac{\varrho}{2}$ „ „ „ $\frac{y}{2}$,

„ „ K_2 „ „ „ $\frac{\varrho}{2}$ „ „ „ $-\frac{y}{2}$,

„ „ K_3 „ „ „ $\frac{\varrho}{2}$ „ „ „ $-\frac{iy}{2}$,

„ „ K_4 „ „ „ $\frac{\varrho}{2}$ „ „ „ $\frac{iy}{2}$.

Alsdann besteht die Curve des reellen Theiles, Gl. (24), aus zwei Aesten, von denen der eine innerhalb des Kreises K_2

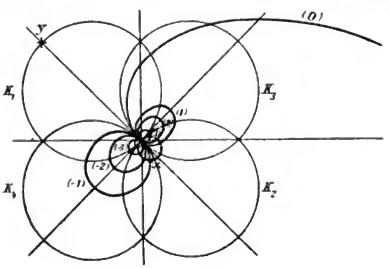


Fig. 1.

verläuft und die Gestalt eines von dem Nullpunkt auslaufenden und dahin zurückkehrenden Ovales hat, während der andere durchweg ziemlich genau mit dem Kreise K zusammenfällt. In Fig. 1, in welcher wie bei dem darauf folgenden ersten Beispiele der zu y gehörige Winkel ψ gleich $3\pi/4$ angenommen wurde, ist nur der erste dieser Aeste, und zwar punktirt verzeichnet, während der zweite wegen des ausserordentlich grossen Maassstabes unserer Figur nicht mehr Platz gefunden hat.

Andererseits besteht die Curve des imaginären Theiles, Gl. (24'), aus unendlich vielen Aesten. Ein erster Ast (in der Figur durch die Zahl (0) charakterisirt) findet sich in dem Sector $0 < \varphi < \psi$ vor. Er schliesst sich im Unendlichen an die Axe $\varphi = 0$ asymptotisch an und läuft in der Richtung

Digitized by Google

$\varphi = \psi$ in den Nullpunkt ein. Sodann haben wir eine unendliche Serie von Aesten (in der Figur durch (1), (2), (3), ... bezeichnet) in den Gebieten $\psi + \pi < \varphi < \psi + 2\pi$, $\psi + 3\pi < \varphi < \psi + 4\pi$, $\psi + 5\pi < \varphi < \psi + 6\pi$, ... Alle diese Aeste haben die Gestalt eines Ovales und legen sich an den Nullpunkt an. Jeder folgende ist von dem vorhergehenden und alle sind von dem Kreise K_3 umschlossen. Endlich giebt es noch eine zweite unendliche Serie von Aesten (in der Figur die Bögen (-1), (-2), (-3), ...), bez. in den Gebieten $\psi - \pi > \varphi > \psi - 2\pi$, $\psi - 3\pi > \varphi > \psi - 4\pi$, $\psi - 5\pi > \varphi > \psi - 6\pi$, ... Diese Aeste haben eine analoge Gestalt und gegenseitige Lage wie die vorher genannten, sind aber nicht in den Kreis K_3, sondern in K_4 eingeschlossen. Das Gesammtbild, welches die Curve des imaginären Theiles darbietet, ist das eines Stieles (0), welcher in seinem Endpunkte links und rechts eine unendliche Serie übereinander liegender Blättchen von den Contouren (1), (2), (3), ... und (-1), (-2), $-(3)$, ... trägt.

Auf den elementaren, analytisch-geometrischen Beweis aller dieser Angaben brauchen wir kaum näher einzugehen.

Suchen wir nun die Schnittpunkte der Curve des reellen mit der des imaginären Theiles auf, so liefern uns diese die sämmtlichen Wurzeln der Gleichung (22). Diese Schnittpunkte sind, wie man sieht, in unendlicher Anzahl vorhanden; auf jedem der Aeste (0), (1), (2), .. (-1), (-2), .. liegt je ein Schnittpunkt.

Unser jetziges Resultat stimmt daher mit der am Anfang dieses Paragraphen gegebenen provisorischen Ueberlegung überein.

Wir haben nun zu zeigen, dass von diesen Schnittpunkten und den dadurch gegebenen Wurzeln unserer Gleichung alle bis auf einen für unsere Zwecke auszuscheiden sind.

Es giebt zwei Gesichtspunkte, nach welchen das Ausscheiden unbrauchbarer Wurzeln stattzufinden hat. Erstens nämlich können wir nur solche Wurzeln brauchen, welche einen sehr kleinen absoluten Betrag haben, da nur für solche Werthe von x sowohl im Grenzfalle 1 wie 2 unsere vereinfachte Gleichung (22) mit der ursprünglichen (20), auf welche es uns ja eigentlich ankommt, approximativ zusammenfällt. Zweitens aber

Digitized by Google

kommen unter den Wurzeln mit sehr kleinem absoluten Betrage auch nur diejenigen für uns in Betracht, welche zu einem Werthe x_1 Veranlassung geben, der einen positiv imaginären Bestandtheil hat und der, zum Argument der Function K genommen, einen Functionswerth $K(x_1)$ liefert, welcher dem Hauptzweige dieser unendlich vieldeutigen Functionen angehört. Setzen wir also $x_1 = r_1 e^{i\varphi_1}$, so muss φ_1 zwischen 0 und π enthalten sein. Da nun nach Gleichung (22′) $x = re^{i\varphi}$ mit x_1 folgendermaassen zusammenhängt:

$$re^{i\varphi} = \left(\frac{r_1}{2\gamma}\right)^2 e^{2i\left(\varphi_1 - \frac{\pi}{2}\right)},$$

so erkennt man, dass bei einer für uns brauchbaren Wurzel der Winkel φ zwischen $-\pi$ und $+\pi$ liegen muss.

Der erste dieser beiden Gesichtspunkte gestattet uns sofort diejenige Wurzel auszuscheiden, welche auf dem Aste (0) gelegen ist und als Schnittpunkt dieses mit dem in der Nähe des Einheitskreises K verlaufenden Aste der Curve des reellen Theiles erhalten wird. In der That ist der absolute Betrag r dieser Wurzel nicht klein; er beträgt vielmehr nahezu 1.

Der zweite Gesichtspunkt ferner berechtigt uns, alle auf den Aesten (1), (2), (3), (− 2), (− 3) . . gelegenen Schnittpunkte für unbrauchbar zu erklären. Denn bei den Schnittpunkten (1), (2), (3), . . ist der Winkel φ durchweg grösser als π, bei den Schnittpunkten (−2), (−3), . . durchweg $< -\pi$.

Sonach bleibt nur die auf dem Aste (− 1) *in der Nähe des Nullpunktes gelegene Wurzel übrig, welche allen unseren Anforderungen genügt.*

Wir haben nun zu fragen, wie wir die brauchbare Wurzel unserer Gleichung in praktischer Weise numerisch berechnen. Hierzu bietet sich das folgende eigenthümliche Näherungsverfahren dar.

Wir setzen der kürzeren Schreibweise wegen $-y = z$ und etwa $-\log x = \mathrm{Lg}\, x$. Sodann berechnen wir eine theoretisch nicht abbrechende Reihe von Näherungswerthen

$$x^{(0)},\ x^{(1)},\ x^{(2)}, \ldots$$

durch die folgenden Gleichungen:

Digitized by Google

$$(25)\qquad \begin{cases} x^{(0)} = z \\ x^{(1)}\,\mathrm{Lg}\,x^{(0)} = z \\ x^{(2)}\,\mathrm{Lg}\,x^{(1)} = z \\ x^{(3)}\,\mathrm{Lg}\,x^{(2)} = z \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \end{cases}$$

Convergiren die Näherungswerthe $x^{(0)}$, $x^{(1)}$, $x^{(2)}$, . . . nach einer festen Grenze, sodass $\mathrm{Lim}\,x^{(n)} = \mathrm{Lim}\,x^{(n+1)} = x$ wird, so genügt diese letztere Grösse der Gleichung

$$\lim x^{(n)} \,.\, \lim \mathrm{Lg}\,x^{(n+1)} = z,$$

d. h. der Gleichung

$$x\,\mathrm{Lg}\,x = z \text{ oder } x \log x = y.$$

Wir gewinnen also in dem Grenzwerthe x eine Wurzel der vorgelegten Gleichung. Und zwar wird sich die Wurzel (-1), oder eine der Wurzeln (1), (2), (3), . . . (-2), (-3), ergeben, je nachdem wir bei der successiven Berechnung der Näherungswerthe x_1, x_2, x_3, . . . für $\mathrm{Lg}\,x^{(1)}$ fortgesetzt den Hauptwerth oder einen der von jenem um $2\pi i$, $4\pi i$, . . $-2\pi i$, $-4\pi i$, . . . verschiedenen Werthe des Logarithmus benutzen. Für unsere Zwecke haben wir natürlich den Hauptwerth, d. h. den Modulo $2\pi i$ kleinsten Werth des Logarithmus zu wählen.

Das Resultat unseres Annäherungsprocesses lässt sich auch in der Gestalt des folgenden, nicht abbrechenden kettenbruchähnlichen Ausdruckes schreiben:

$$(25')\qquad x = \frac{z}{\mathrm{Lg}\,\frac{z}{\mathrm{Lg}\,\frac{z}{\mathrm{Lg}\,\frac{z}{\cdot\ \cdot\ \cdot}}}}$$

Die anschliessenden Convergenzfragen sollen hier nicht berührt werden. Sie sind in einer besonderen Note[1]) (wenigstens bei reellem y) vollständig erledigt. Uebrigens erweist sich die Güte der Convergenz durch die folgenden numerischen Rechnungen aufs Deutlichste von selbst.

1) Vgl. A. Sommerfeld, Gött. Nachr. December 1898.

Digitized by Google

§ 8. **Erstes Beispiel: Kupferdraht von 4 mm Durchmesser, Schwingungsdauer $\tau = 10^{-9}$.**

Ein erstes Beispiel wählen wir so, dass es dem oben betrachteten Grenzfalle 1 recht nahe kommt. Bei diesem werden sich die allgemein üblichen Vorstellungen über den Ablauf der Drahtwellen durchaus bestätigen.

Wir betrachten einen guten Leiter, nämlich Kupfer, und setzen die Schwingungsfrequenz ziemlich hoch voraus, nämlich 10^9 pro Secunde. Die „normale Wellenlänge", welche dieser Schwingungsfrequenz bei Nichtvorhandensein des Drahtes und freier Ausbreitung in der Luft entspricht, heisse λ_0. Sie berechnet sich, wenn wir mit V_0 die Lichtgeschwindigkeit bezeichnen, nach der Formel $\lambda_0 = \tau V_0$ zu $\lambda_0 = 30$ cm. Den Radius ϱ des Drahtes denken wir uns ziemlich gross, nämlich gleich 0,2 cm gewählt. Wegen der geringen Genauigkeit der in Betracht kommenden Experimente wird es genügen, die Rechnungen nur bis auf 1 Proc. des ganzen Werthes durchzuführen. Wir wenden durchweg absolutes Maasssystem an.

Zunächst berechnen wir k_1^2 und k_2^2. Da für Luft $\varepsilon_1 = \mu_1 = 1$ ist, so wird

$$k_1^2 = \left(\frac{2\pi A}{\tau}\right)^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right)^2 = \left(\frac{2\pi}{30}\right)^2.$$

Sodann haben wir für Kupfer $\mu_2 = 1$. Die Leitfähigkeit C des Kupfers ist ca. 55 Mal so gross, wie die des Quecksilbers, welche im absoluten Maasssystem, auf zwei Decimalen abgekürzt, gleich $1{,}06 \cdot 10^{-5}$ ist. Hieraus folgt

$$C = 5{,}83 \cdot 10^{-4}.$$

Der imaginäre Theil von k_2^2 wird hiernach (vgl. Gl. (11),

$$-2i(2\pi)^2 \mu_2 C/\tau = -2i(2\pi)^2 5{,}83 \cdot 10^5.$$

In dem reellen Theil von k_2^2 kommt die ziemlich problematische Dielektricitätsconstante des Kupfers vor. Zum Glück verschwindet dieser Theil, selbst wenn wir die Dielektricitätsconstante sehr hoch greifen, vollständig gegen den viel grösseren imaginären Theil. Wir werden daher k_2^2 direct gleich seinem imaginären Theil setzen und erhalten:

$$k_2 = (1 - i)\, 2\pi \cdot 764.$$

Digitized by Google

Der grosse Betrag von $\varrho k_2 = (1-i)\,4\pi \cdot 76{,}4$, welcher bei nicht zu grossem Werthe von c mit dem Betrage von $x_2 = \varrho \sqrt{k_2^2 - c^2}$ übereinstimmen wird, legt es nahe, die Formeln des Grenzfalles 1 ($|x_2|$ gross) zu benutzen.

Wir berechnen demnach y nach Gleichung (22'). Da γ gleich 1,78 war, erhalten wir

$$y = \frac{i\varrho}{2\gamma^2}\,\frac{k_1^2\mu_2}{k_2\mu_1} = \frac{(-1+i)\,2\pi \cdot 10^{-3}}{18 \cdot (1.78)^2 \cdot 764} = (-1+i)\,1{,}44 \cdot 10^{-7}.$$

Der Werth von y ist, wie wir sehen, eine ausserordentlich kleine Zahl des zweiten Quadranten, entsprechend den im vorigen Paragraphen zu Grunde gelegten Verhältnissen.

Wir bestimmen nun die Reihe der Näherungswerthe $x^{(0)}$, $x^{(1)}$, $x^{(2)}$, .. nach den Formeln (24). Es ergiebt sich:

$$x^{(0)} = (1{,}44 - 1{,}44i)\,10^{-7}, \quad \operatorname{Lg} x^{(0)} = 15{,}41 + 0{,}79i,$$

$$x^{(1)} = (0{,}87 - 0{,}98i)\,10^{-8}, \quad \operatorname{Lg} x^{(1)} = 18{,}15 + 0{,}85i,$$

$$x^{(2)} = (0{,}75 - 0{,}83i)\,10^{-8}, \quad \operatorname{Lg} x^{(2)} = 18{,}31 + 0{,}84i.$$

Für $x^{(3)}$ kommt bereits in den ersten zwei Decimalen derselbe Werth heraus, wie für $x^{(2)}$. Wir haben also in

$$x = (0{,}75 - 0{,}83i)\,10^{-8}$$

eine Wurzel der Gleichung $x \log x = y$ gefunden.

Aus x berechnet sich x_1 nach der Formel (22') zu

$$x_1 = 2i\gamma\sqrt{x} = (1{,}61 + 3{,}62i)\,10^{-4}, \quad |x_1| = 3{,}97 \cdot 10^{-4}.$$

Da ferner $x_1^2 = \varrho^2(k_1^2 - c^2)$ war, so ergiebt sich

$$c = \sqrt{k_1^2 - \frac{x_1^2}{\varrho^2}} = k_1\left(1 - \frac{x_1^2}{2k_1^2\varrho^2}\right)$$

$$= \frac{2\pi}{\lambda_0}\left(1 + (0{,}27 - 0{,}30i)\,10^{-4}\right).$$

Berechnen wir endlich mit diesem Werthe von c die Grösse $x_2 = \varrho\sqrt{k_2^2 - c^2}$, so stimmt diese ersichtlich bis auf

Digitized by Google

Grössen, welche bei der hier eingehaltenen Genauigkeit völlig verschwinden, mit ϱk_2 überein. Wir haben daher

$$x_2 = \varrho k_2 = (1 - i) . 960 \quad \text{und} \quad |x_2| = 1358.$$

Hiermit sind wir aber noch nicht fertig. Wir dürfen nämlich den gefundenen Werth von c zunächst nur als einen Näherungswerth für die Wurzel der exacten Gleichung ansehen und müssen uns überzeugen, indem wir die entsprechenden Werthe von x_1 und x_2 in jene Gleichung eintragen, wie weit diese Näherung geht, um eventuell noch weitere Correctionen zu berechnen. Letzteres wird in unserem Falle allerdings nicht nöthig sein.

Wir berechnen zunächst die Werthe von $K(x_1)$, $K'(x_1)$ nach den Näherungsformeln (c, 3) von p. 246. In der mit dem Factor ϑ ($|\vartheta|$ kleiner als 1) behafteten und übrigens sehr gross bemessenen Fehlerabschätzung setzen wir die für x_1 gefundene Zahl oder vielmehr geeignete grössere bez. kleinere Zahlen ein, welche für die Rechnung bequemer sind und einen noch grösseren Fehler liefern würden, als er nach den Angaben des § 4 zu erwarten ist. Der unbekannte Factor ϑ ist dabei in dem Sinne geändert zu denken, dass er eine Zahl von noch kleinerem absoluten Betrage wie vorher bedeutet. Wir erhalten auf diese Weise:

$$\begin{aligned} K(x_1) &= \log \frac{2i\gamma}{x_1} \\ &\quad + \vartheta \left|\frac{x_1}{2}\right|^2 \left\{ \left| \log \frac{2i\gamma}{x_1} \right| + \left(1 - \left|\frac{x_1}{2}\right|^2\right)^{-1} \right\} \left(1 - \left|\frac{x_1}{2}\right|^2\right)^{-1} \\ &= \log \frac{2i\gamma}{x_1} + 4\,\vartheta . 10^{-7} = \log \frac{2i\gamma}{x_1} (1 + \vartheta . 10^{-7}), \\ K'(x_1) &= -\frac{1}{x_1} \\ &\quad + \vartheta \left|\frac{x_1}{2}\right| \left\{ \frac{1}{2} + \left| \log \frac{2i\gamma}{x_1} \right| + 2 \left(1 - \left|\frac{x_1}{2}\right|^2\right)^{-1} \right\} \left(1 - \left|\frac{x_1}{2}\right|^2\right)^{-1} \\ &= -\frac{1}{x_1} + 20\,\vartheta . 10^{-4} = -\frac{1}{x_1} (1 + \vartheta . 10^{-6}). \end{aligned}$$

In entsprechender Weise berechnen wir die Werthe von $J(x_2)$ und $J'(x_2)$ nach den Formeln (d, 1, 2) und (d, 4, 5) des § 4. Dabei werden wir aber von vornherein den mit dem Factor e^{-ix_2} versehenen Summanden gegen den mit dem Factor e^{+ix_2} versehenen streichen können, da letzterer nur ein

Digitized by Google

ganz ausserordentlich kleinen Bruchtheil ($< 10^{-800}$) des ersteren ausmacht. Wir erhalten so:

$$J(x_2) = \sqrt{\frac{2}{\pi x_2}}\,\frac{1}{2i}\,e^{i\left(x_2+\frac{\pi}{4}\right)}(1+3\vartheta\,.\,10^{-4})$$

$$J'(x_2) = \sqrt{\frac{2}{\pi x_2}}\,\frac{1}{2}\,e^{i\left(x_2+\frac{\pi}{4}\right)}(1+9\vartheta\,.\,10^{-4}).$$

Daraufhin wird die linke Seite der Gleichung (20):

$$x_1\frac{K(x_1)}{K'(x_1)} = -x_1^2\log\frac{2i\gamma}{x_1}(1+\vartheta\,.\,10^{-7})(1+\vartheta\,.\,10^{-6}),$$

während die rechte Seite übergeht in:

$$\frac{k_1^2\mu_2}{k_2^2\mu_1}\frac{x_2 J(x_2)}{J'(x_2)} = -ik_2\varrho\frac{k_1^2\mu_2}{k_2^2\mu_1}(1+3\vartheta\,.\,10^{-4})(1+9\vartheta\,.\,10^{-4}).$$

Nun ist aber x_1 vermöge unserer vereinfachten Gleichung so berechnet worden, dass auf den rechten Seiten der beiden vorhergehenden Gleichungen die Ausdrücke vor den Klammern einander gleich sind. Mithin stimmt auch die rechte und linke Seite unserer exacten Gleichung bis auf die Klammer-Factoren überein, welche erheblich weniger als 1 Proc. des ganzen Werthes betragen. Das heisst aber: *Durch den gefundenen Werth von x_1 bez. von c ist auch unsere exacte Gleichung mit einer Genauigkeit von 1 Proc. erfüllt.*

Nunmehr sind wir in der Lage, aus der Grösse von c weitere zuverlässige Schlüsse zu ziehen. Wir lösen c in seinen reellen und imaginären Theil auf und bekommen mit den Bezeichnungen von Gleichung (8'):

$$\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda_0}(1+0{,}27\,.\,10^{-4}),\quad \varkappa = \frac{2\pi}{\lambda_0}0{,}30\,.\,10^{-4} = 2\pi\,.\,10^{-6}.$$

Aus dem Werthe von λ ergiebt sich

$$\lambda = \lambda_0(1-0{,}27\,.\,10^{-4}) \text{ oder } \frac{\lambda_0-\lambda}{\lambda_0} = 0{,}27\,.\,10^{-4}.$$

Die Differenz zwischen der Wellenlänge unserer Drahtwelle und der normalen Wellenlänge bei gleicher Schwingungsfrequenz beträgt also weniger als den 30000 Theil der letzteren.

Da λ_0 gleich 30 cm war, so können wir unsere letzte Gleichung auch so schreiben:

$$\lambda_0 - \lambda = 8{,}1\,.\,10^{-4}$$

und können sagen:

Die besagte Differenz ist kleiner als $^1/_{100}$ mm.

Digitized by Google

Dividiren wir noch durch $\tau = 10^{-9}$ und setzen $\lambda_0 / \tau = V_0$ gleich der Lichtgeschwindigkeit, $\lambda / \tau = V$ gleich der Fortpflanzungsgeschwindigkeit unserer Drahtwelle, so ergiebt sich:

$$V_0 - V = 8{,}1 \,.\, 10^5 \text{ cm.}$$

Die Differenz zwischen der Lichtgeschwindigkeit und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit unserer Drahtwelle beträgt also nur ca. 8 Kilometer pro Secunde.

Es ist hiernach klar, dass man bei den heutigen Messmethoden unter den hier vorausgesetzten Verhältnissen durchaus keine Aussicht hat, einen Unterschied zwischen der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Drahtwelle und der Lichtgeschwindigkeit experimentell zu constatiren. Immerhin ist es theoretisch interessant, dass ein Unterschied auch unter den hier gemachten Voraussetzungen vorhanden ist und dass man ihn exact berechnen kann.

Wir machen uns ferner die Bedeutung der Grösse von $\varkappa$ klar. Gehen wir um z Einheiten in der Richtung der abnehmenden z vorwärts, so sinkt dabei die Amplitude der Schwingung auf den $e^{-\varkappa z}$ten Werth ihres Betrages. Hiernach giebt

$$z = \frac{1}{\varkappa} = \frac{10^6}{2\pi} = 1{,}60 \,.\, 10^5$$

diejenige Wegstrecke an, nach deren Durchlaufung die Welle um $1 / e$ geschwächt ist.

Die Dämpfung ist in unserem Falle also so schwach, dass sie die Welle erst nach etwas über $1^1/_2$ km Weges auf den e^{ten} Theil ihrer Amplitude reducirt hat.

Wir haben damit zwei Thatsachen rechnerisch nachgewiesen und numerisch belegt, die den Physikern längst geläufig sind, nämlich die äusserst geringe Dämpfung der Drahtwellen und die fast genaue Uebereinstimmung ihrer Fortpflanzung mit der Lichtgeschwindigkeit. Man muss sich aber hüten, diese Thatsachen vorschnell zu generalisiren. In der That wird das nächste Beispiel lehren, dass unter anderen Umständen sich wesentlich andere Verhältnisse ergeben können.

Wir bemerken hier nur noch, dass die oben gefundenen Resultate im wesentlichen auch dann bestehen bleiben, wenn wir statt Kupfer einen schlechteren metallischen Leiter, z. B. Platin, wählen,

Digitized by Google

die übrigen Umstände (Drahtradius, Schwingungsdauer) aber festhalten. In diesem Falle berechnen wir nämlich nach der oben angegebenen Methode für die *Differenz der Wellenlängen* $\lambda_0 - \lambda$ rund $^1/_{30}$ mm, für die *Wegstrecke, auf der die Amplitude sich auf 1/e reducirt,* rund 0,5 km.

§ 9. **Zweites Beispiel. Platindraht von 0,004 mm Durchmesser. Schwingungsdauer** $\tau = {}^1/_3 \cdot 10^{-8}$.

Unser zweites Beispiel wählen wir so, dass es unserem zweiten Grenzfalle möglichst nahe kommt.

Wir nehmen einen Leiter, der grösseren Widerstand besitzt wie Kupfer und sich besonders dünn ausziehen lässt, nämlich Platin. Den Radius wählen wir so klein, als er heutzutage irgend hergestellt werden kann, nämlich $2 \cdot 10^{-4}$ cm.[1]) Die Schwingungsdauer sei grösser wie vorher, nämlich gleich $^1/_3 \cdot 10^{-8}$. Alle diese Umstände, namentlich aber die Dünnheit des Drahtes, wirken dahin, die Dämpfung zu vergrössern und die Fortpflanzung gegenüber der Lichtgeschwindigkeit zu verzögern.

Aus $\tau = {}^1/_3 \cdot 10^{-8}$ folgt zunächst die normale Wellenlänge $\lambda_0 = 100$ cm und

$$k_1^2 = \left(\frac{2\pi}{100}\right)^2.$$

Die Leitfähigkeit des Platins ist 6,5 mal so gross, wie die des Quecksilbers, also wird im absoluten Maasssystem

$$C = 6{,}90 \cdot 10^{-5}.$$

Der imaginäre Theil von k_2^2, gegen welchen der reelle wieder unbedingt vernachlässigt werden kann, wird hiernach

$$-2i(2\pi)^2 \mu_2 \cdot C/\tau = -2i(2\pi)^2 \cdot 2{,}07 \cdot 10^4.$$

Hieraus folgt

$$k_2 = (1-i)\,2\pi \cdot 144.$$

Nehmen wir an, was sich bestätigen wird, dass c klein

1) In dem physikalischen Laboratorium zu Hannover habe ich sogar noch um die Hälfte dünnere Platindrähte gesehen.

Digitized by Google

gegen diesen immerhin ziemlich grossen Werth ist, so können wir provisorisch setzen

$$x_2 = \varrho k_2 = (1 - i)\,4\pi \,.\, 1{,}44 \,.\, 10^{-2}, \quad |x_2| = 0{,}256.$$

Es ist klar, dass wir dem wahren Sachverhalt in diesem Falle nahe kommen werden, wenn wir für $J(x_2)$ und $J'(x_2)$ die Näherungswerthe bei kleinem Argumente benutzen.

Dementsprechend setzen wir, wie im Grenzfalle 2 (vgl. p. 255)

$$y = \frac{1}{\gamma^2}\,\frac{k_1^2 \mu_2}{k_2^2 \mu_1} = \frac{i 10^{-8}}{2(1{,}78)^2 \,.\, 2{,}07} = 7{,}62\, i\, 10^{-10},$$

sodass y eine ausserordentlich kleine Zahl an der Grenze des zweiten Quadranten ist.

Um nun die Wurzel der Gleichung $x \log x = y$ zu bestimmen, berechnen wir nach der Vorschrift des § 7 die folgenden Näherungswerthe:

$$x^{(0)} = - \qquad 7{,}62 i \,.\, 10^{-10}, \quad \operatorname{Lg} x^{(0)} = 20{,}99 + 1{,}57 i,$$

$$x^{(1)} = -\,(0{,}27 + 3{,}60 i)\,10^{-11}, \quad \operatorname{Lg} x^{(1)} = 24{,}04 + 1{,}65 i,$$

$$x^{(2)} = -\,(0{,}22 + 3{,}15 i)\,10^{-11}, \quad \operatorname{Lg} x^{(2)} = 24{,}18 + 1{,}64 i,$$

$$x^{(3)} = -\,(0{,}21 + 3{,}14 i)\,10^{-11}, \quad \operatorname{Lg} x^{(3)} = 24{,}18 + 1{,}64 i.$$

Der folgende Werth $x^{(4)}$ wird dem zuletzt berechneten gleich. Wir haben also

$$x = (-\,0{,}21 - 3{,}14\, i)\,10^{-11}.$$

Hieraus berechnet sich

$$x_1 = 2i\gamma \sqrt{x} = (1{,}46 + 1{,}36\, i)\,10^{-5}, \qquad |x_1| = 2{,}00 \,.\, 10^{-5}$$

und

$$c = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right)^2 - \left(\frac{x_1}{\varrho}\right)^2} = \sqrt{3{,}95 \,.\, 10^{-3} - (0{,}66 + 9{,}95\, i)\,10^{-3}}$$

$$= (8{,}30 - 6{,}00\, i)\,10^{-2}.$$

Dieser Werth von c ist so klein gegen k_2, dass wir an dem früher angenommenen Werthe von $x_2 = \varrho k_2$ (statt $\varrho \sqrt{k_2^2 - c^2}$) nichts zu corrigiren haben.

Machen wir nun abermals die Probe, indem wir in die exacte Gleichung einsetzen. Die linke Seite lautet, wenn wir

Digitized by Google

dieselben Näherungsformeln mit Fehlerabschätzung wie im vorigen Paragraphen benutzen:

$$\frac{x_1 K(x_1)}{K'(x_1)} = -x_1^2 \log \frac{2i\gamma}{x_1}(1 + 2\vartheta \,.\, 10^{-10})(1 + 3\vartheta \,.\, 10^{-6});$$

auf der rechten Seite berechnen wir die Bessel'schen Functionen durch die *beiden* ersten Glieder ihrer Reihenentwickelung und fügen die dann sich ergebenden Fehlerabschätzungen aus den Gleichungen (a, 2) hinzu; so entsteht:

$$\frac{k_1^2 \mu_2}{k_2^2 \mu_2} \frac{x_2 J(x_2)}{J'(x_2)} = -2 \frac{k_1^2 \mu_2}{k_2^2 \mu_1}(1 + \vartheta \,.\, 10^{-3})(1 + \vartheta \,.\, 10^{-3}).$$

Nun stimmen wieder die Ausdrücke vor den Klammern vermöge unserer Wahl von x_1 auf 1 Proc. genau überein. Da überdies die hinzutretenden Klammern um weniger als 1 Proc. von der Einheit abweichen, so sind auch die rechte und linke Seite unserer ursprünglichen Gleichung vom Standpunkte der Genauigkeit von 1 Proc. einander gleich. Wir werden also den oben bestimmten Werth von x_1 bez. von c als den wahren Wurzelwerth unserer ursprünglichen Gleichung ansehen dürfen.

Die weiteren Schlüsse, die wir aus der Grösse von c ziehen werden, sind auf den ersten Blick sehr überraschend. Lösen wir nämlich c in seinen reellen und imaginären Theil auf, so bekommen wir

$$\frac{2\pi}{\lambda} = 8{,}30 \,.\, 10^{-2}, \qquad \varkappa = 6{,}00 \,.\, 10^{-2}.$$

Mithin wird

$$\lambda = \frac{200\,\pi}{8{,}30} = 75{,}6,$$

während λ_0 gleich 100 angenommen wurde.

Die Wellenlänge unserer Drahtwelle ist also nur wenig grösser als 75 Proc. der normalen Wellenlänge bei gleicher Schwingungsfrequenz. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist ca. gleich drei Viertel der Lichtgeschwindigkeit!

An einem so ausserordentlich dünnen Platindrahte, wie wir ihn hier vorausgesetzt haben, muss sich also die Abweichung von der Lichtgeschwindigkeit aufs Deutlichste experimentell darthun. Schwierigkeiten könnte dabei höchstens der grosse Betrag der Dämpfung machen, welcher sich aus dem angegebenen Werthe von $\varkappa$ ergiebt.

Digitized by Google

Es bedeutet nämlich wieder

$$\frac{1}{x} = \frac{100}{6} = 16{,}67$$

diejenige Strecke, bei deren Durchlaufung die Amplitude sich auf den e^{ten} Theil reducirt.

Die Dämpfung ist also jetzt so stark, dass sie die Welle bereits nach einem Wege von weniger als 17 cm um 1/e geschwächt hat.

Diese Resultate bilden das strikteste Gegentheil zu den Resultaten des vorigen Paragraphen und zu den allgemein geltenden Vorstellungen über Drahtwellen. Sie verlieren indessen theilweise ihren paradoxen Charakter, wenn man bedenkt, dass eine Welle von 1 m Wellenlänge, die sich längs eines Platindrahtes von $2 . 10^{-3}$ mm Radius fortbewegt, sich ebenso verhalten muss, wie eine solche von 10^3 m Wellenlänge, welche an einem Drahte von 2 mm Radius und tausendmal schlechter leitendem Material entlang läuft. Dass aber auf eine so lange Welle und auf ein so schlecht leitendes Material die Vorstellungen und Beobachtungen von den kurzen Hertz'schen Wellen und von den guten metallischen Leitern ungeändert übertragen werden können, wird niemand behaupten wollen.

§ 10. Drittes und viertes Beispiel.
Platindraht von $^1/_{100}$ und $^1/_{10}$ mm Durchmesser. $\iota = {}^1/_3 10^{-8}$.

Wir betrachten nun noch zwei Beispiele, welche gewissermaassen die Brücke schlagen zwischen dem Grenzfalle 1 und 2 in §§ 8 und 9. Das Material sei Platin, die normale Wellenlänge $\lambda_0 = 100$ cm, wie im vorigen Paragraphen. Der Radius des Drahtes aber werde das eine Mal 10, das andere Mal 100 mal so gross genommen, wie im vorigen Falle.

a) $\varrho = 2 . 10^{-3}$. Wir machen wieder die Annahme, die sich bestätigen wird, dass c klein gegen $k_2 = (1 - i) 2\pi . 144$ sei und setzen dementsprechend

$$x_2 = \varrho k_2 = (1 - i) 4\pi . 0{,}144, \qquad |x_2| = 2{,}56.$$

Ferner machen wir wieder provisorisch die $K(x_1)$, $K'(x_1)$ den Grenzwerthen bei kleinem Argumente gleich, während eine entsprechende Vereinfachung für die Functionen $J(x_2)$, $J'(x_2)$

Digitized by Google

jetzt offenbar nicht am Platze ist. Unsere transcendente Gleichung schreiben wir daher so:

$$x_1^2 \log \frac{2i\gamma}{x_1} = -\frac{k_1^2\mu_2}{k_2^2\mu_1}\frac{x_2 J(x_2)}{J'(x_2)}$$

oder

$$x \log x = y, \quad x = \left(\frac{x_1}{2i\gamma}\right)^2, \quad y = \frac{-1}{2\gamma^2}\frac{k_1^2\mu_2}{k_2^2\mu_1}\frac{x_2 J(x_2)}{J'(x_2)}.$$

Hier berechnen wir $J(x_2)$ und $J'(x_2)$ durch die Potenzreihe (a, 1) von p. 244, indem wir diejenigen Glieder (die ersten 5) beibehalten, welche die zweite Decimale noch beeinflussen und uns überzeugen, dass der relative Fehler kleiner ist, also 10^{-3}. Wir erhalten:

$$J(x_2) = 0{,}35 + 1{,}51\,i,$$

$$J'(x_2) = -\frac{x_2}{2}(0{,}78 + 0{,}78\,i)$$

und

$$-\frac{x_2}{2}\frac{J(x_2)}{J'(x_2)} = 1{,}19 + 0{,}74\,i.$$

Hiernach wird

$$y = \frac{1}{\gamma^2}\frac{k_1^2\mu_2}{k_2^2\mu_1}(1{,}19 + 0{,}74\,i) = (-5{,}65 + 9{,}08\,i)\,10^{-10}.$$

Durch dreimalige Anwendung des oft genannten Processes ergiebt sich als Wurzel unserer vereinfachten Gleichung

$$x = (2{,}20 - 3{,}91\,i)\,10^{-11}.$$

Hieraus folgt:

$$x_1 = (1{,}20 + 2{,}06\,i)\,10^{-5}, \qquad |x_1| = 2{,}39 \cdot 10^{-5},$$

$$c = \frac{2\pi}{\lambda_0}\left(1 + (0{,}89 - 1{,}56\,i)\,10^{-2}\right).$$

Der kleine Werth von x_1 und der geringe Betrag des Verhältnisses $c^2 : k_2^2$ bringt es mit sich, dass die somit bestimmte Wurzel der vereinfachten Gleichung auch die ursprüngliche Gleichung hinlänglich genau erfüllt, sodass der angegebene Werth von c als definitiv anzusehen ist.

Setzen wir wieder $c = (2\pi/\lambda) - i\varkappa$, so wird

$$\lambda_0 - \lambda = \lambda_0 \cdot 0{,}89 \cdot 10^{-2} = 0{,}89 = \text{ca. } 9 \text{ mm}$$

und

$$\varkappa = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot 1{,}56 \cdot 10^{-2} = 9{,}79 \cdot 10^{-4}.$$

Digitized by Google

Jetzt beträgt also die Differenz zwischen der normalen Wellenlänge und der Länge unserer Drahtwelle nur 9 mm. Hinter der Lichtgeschwindigkeit bleibt die Fortpflanzung der Welle um etwas weniger als 3000 Kilometer pro Secunde zurück.

Hand in Hand damit geht ein ziemlich geringer Betrag der Dämpfung, der aus der folgenden Angabe ersichtlich ist:

Die Amplitude der Schwingung ist nach 7 m Weges auf die Hälfte, nach 10 m auf den e^{ten} Theil ihres Betrages herabgesunken.

Im Experimente dürfte unter den vorliegenden Verhältnissen die Abweichung von der Lichtgeschwindigkeit noch messbar, die Dämpfung dagegen nicht mehr nachweisbar sein.

b) $\varrho = 2 \,.\, 10^{-2}$, d. h. zehnmal so gross, wie im vorigen Beispiel. Setzen wir voraus, dass c klein gegen k_2 ausfallen wird, so haben wir

$$x_2 = \varrho k_2 = (1 - i)\, 4\pi \,.\, 1{,}44, \qquad |x_2| = 25{,}6.$$

Unter der weiteren Voraussetzung eines hinreichend kleinen $|x_1|$ schreiben wir unsere transcendente Gleichung wieder in der vereinfachten Form:

$$x_1^2 \log \frac{2i\gamma}{x_1} = -\frac{k_1^2 \mu_2}{k_2^2 \mu_1} \frac{x_2 J(x_2)}{J'(x_2)}.$$

Bei der Berechnung der rechten Seite ergiebt sich insofern ein Unterschied gegen den vorherigen Fall, als jetzt wegen des zehnmal grösseren Werthes von x_2 die Anwendung der convergenten Reihe (a, 1) zur Berechnung von J und J' sehr unbequem wäre. Deshalb greifen wir auf die semiconvergenten Reihen (d, 3) und (d, 6) zurück. Diese geben mit einem Fehler vom absoluten Betrage $< 10^{-3}$:

$$\frac{J(x_2)}{J'(x_2)} = 0{,}01 - 1{,}01\, i,$$

d. h. bereits nahezu den Werth $-i$ des Grenzfalles 1, wo wir nur die ersten Glieder der semiconvergenten Entwickelungen zu berücksichtigen brauchten.

Schreiben wir unsere Gleichung wieder in der Form

$$x \log x = y,$$

so wird

$$x = \left(\frac{x_1}{2i\gamma}\right)^2, \qquad y = (-0{,}70 + 0{,}69\, i)\, 10^{-8}.$$

Digitized by Google

Als Wurzel dieser Gleichung finden wir nach der uns nunmehr geläufigen Methode

$$x = (3{,}14 - 3{,}34\,i)\,10^{-10}.$$

Der zugehörige Werth von c, welcher zugleich wieder als Wurzel der ursprünglichen exacten Gleichung angesehen werden darf, lautet:

$$c = \frac{2\pi}{\lambda_0}\left(1 + (0{,}13 - 0{,}14\,i)\,10^{-2}\right).$$

Hieraus folgt

$$\lambda_0 - \lambda = \lambda_0 \,.\, 10^{-3} = 1 \text{ mm}, \qquad \varkappa = 0{,}88\,.\,10^{-4}.$$

Die Abweichung der Wellenlänge von ihrer normalen Grösse beträgt also jetzt nur noch 1 mm, die Abweichung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Lichtgeschwindigkeit 300 km. Nach einem Wege von 79 m ist die Welle auf die Hälfte, nach 114 m auf 1/e ihres Betrages gedämpft.

Alles in allem haben wir uns mit diesem Beispiele dem Grenzfalle 1 bereits erheblich genähert. So mussten wir hier bei der Berechnung von $J(x_2)$ und $J'(x_2)$ die Näherungsformeln für grosse Werthe des Arguments benutzen und kamen dabei zu dem Ergebniss, dass die Abweichung von der Lichtgeschwindigkeit und die Grösse der Dämpfung wie im Grenzfalle 1) sozusagen unmerklich klein ausfallen.

§ 11. Allgemeines über die Abhängigkeit der Fortpflanzung und Dämpfung einer Drahtwelle von den Constanten des Problems.

Wir wollen nun auf Grund der vorangehenden Einzelfälle versuchen, uns ein allgemeines Urtheil über die Function zu verschaffen, welche die Fortpflanzung und Dämpfung einer Drahtwelle in ihrer Abhängigkeit von den Daten des Problems darstellt.

Wir haben in den obigen, möglichst verschieden gewählten Beispielen gesehen, dass allemal die Grösse $x_1 = \varrho\sqrt{k_1^2 - c^2}$ eine sehr kleine Zahl ist, die mindestens mit dem Factor 10^{-4} behaftet war. Die Kleinheit rührte entweder davon her, dass c ausserordentlich wenig von k_1 verschieden war (Grenzfall 1) oder davon, dass ϱ ausserordentlich klein, oder besser gesagt, ausserordentlich klein gegen den in k_1 vorkommenden Nenner λ_0 war (Grenzfall 2). Deshalb dürfen wir uns jetzt für berechtigt

Digitized by Google

halten, allgemein $K(x_1)$ und $K'(x_1)$ durch die Näherungsformeln bei kleinem Argument zu ersetzen. Unsere transcendente Gleichung (20) kann dann jedenfalls so geschrieben werden:

$$x \log x = y, \qquad x = \left(\frac{x_1}{2i\gamma}\right)^2, \qquad y = -\frac{1}{2\gamma^2}\frac{k_1^2\mu_2}{k_2^2\mu_1}\frac{x_2 J(x_2)}{J'(x_2)}.$$

Die rechte Seite ist vollständig bekannt, wenn wir, was in den sämmtlichen vorangehenden Beispielen und überhaupt bei allen metallischen Leitern gestattet ist, c^2 gegen k_2^2 streichen, also x_2 durch ϱk_2 ersetzen. Die Lösung dieser Gleichung lässt sich, wie wir sahen, nur durch einen unendlichen Process darstellen, den wir in die für das Folgende bequeme Form zusammenfassen:

$$x = -\Theta . y,$$

$$\Theta = \frac{1}{\mathrm{Lg}\,z - \mathrm{Lg}\,x}, \qquad (z = -y, \quad \mathrm{Lg} = -\log).$$

Wir haben damit die Wurzel in einen Factor (y) gespalten, der uns in der Hauptsache die Abhängigkeit von den Constanten des Drahtes anzeigt, und einen zweiten (Θ), der sich nur wenig, nämlich logarithmisch ändert, wenn wir die Daten des Problems abändern. In unseren Beispielen schwankt dieser Factor zwischen $^1/_{20}$ und $^1/_{30}$ und ist nahezu reell. Wir werden daher in diesem Paragraphen Θ als eine constante reelle Zahl behandeln, wodurch die folgende qualitative Discussion nicht wesentlich fehlerhaft wird.

Aus unserer nunmehrigen Schreibweise von x folgt weiter:

$$x_1^2 = 4\gamma^2\Theta y$$

und

$$(26) \qquad c^2 = k_1^2 - \frac{4\gamma^2\Theta y}{\varrho^2} = k_1^2\left(1 + \frac{2\Theta\mu_2}{\varrho^2 k_2^2 \mu_1}\frac{x_2 J(x_2)}{J'(x_2)}\right).$$

Wir müssen nun abermals an die beiden Grenzfälle des § 6 erinnern. In dem einen wurde $|x_2| = \varrho|k_2|$ als hinreichend gross, im anderen als hinreichend klein vorausgesetzt. Lassen wir den Zusatz „hinreichend" fort, so bekommen wir eine Eintheilung der Erscheinungen in zwei Klassen, welche zwar den Zwischenfällen, wo $|x_2|$ weder sehr gross, noch sehr klein ist,

Digitized by Google

nicht völlig gerecht wird, welche aber doch eine mehr oder minder zutreffende Uebersicht gestattet.

Führen wir noch die Abkürzung

$$k = 2\pi\sqrt{\frac{\mu C}{\iota}} = 2\pi\sqrt{\frac{\mu C}{\lambda_0 A}} \tag{27}$$

ein, so wird nach Gleichung (11) (unter Weglassung des unwesentlichen reellen Bestandtheiles von k_2^2):

$$k_2^2 = -2ik^2, \qquad k_2 = (1-i)k.$$

Die Unterscheidung zwischen unseren beiden Klassen können wir dann auch nach der Grösse von ϱk, welche eine reelle absolute Zahl bedeutet, vornehmen und können sagen: Die Fälle, in denen ϱk gross ist (z. B. > 10) rechnen wir der ersten Klasse, die Fälle, wo ϱk klein ist (z. B. < 1) der zweiten Klasse zu. Auf die dazwischen liegenden Fälle sind die folgenden Bemerkungen nicht ohne weiteres anwendbar.

1. Wenn ϱk und mithin auch $|x_2|$ gross ist, wird nach Gl. (d, 7) $J(x_2) : J'(x_2) = -i$; Gl. (26) ergiebt daher, wenn wir $\mu_1 = 1$ und $k_1 = 2\pi/\lambda_0$ einsetzen:

$$c^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right)^2 \left(1 - \frac{2i\Theta\mu_2}{\varrho k_2}\right).$$

Da der zweite Term der Klammer klein gegen 1 ist, so können wir die Quadratwurzel nach dem binomischen Satz ausziehen und bekommen

$$c = \frac{2\pi}{\lambda} - i\varkappa = \frac{2\pi}{\lambda_0}\left(1 - \frac{i\Theta\mu_2}{\varrho k_2}\right) = \frac{2\pi}{\lambda_0}\left(1 + \frac{\Theta\mu_2}{2\varrho k} - i\frac{\Theta\mu_2}{2\varrho k}\right).$$

Zerlegen wir in den reellen und imaginären Theil, so ergiebt sich

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0} = \frac{\Theta\mu_2}{2\varrho k}, \qquad \varkappa\lambda_0 = \frac{\pi\Theta\mu_2}{\varrho k}. \tag{28}$$

Die Grössen der letzten Formel sind absolute Zahlen, welche das Verhältniss der Wellenlängendifferenz zur Wellenlänge, bez. die Dämpfung pro Wellenlänge bedeuten. Ihr numerischer Werth hängt, wenn wir Θ als unveränderlich ansehen dürfen, ausser von der Magnetisirungsconstanten von der Grösse der Zahl ϱk ab, welche uns bereits die Haupteintheilung in zwei Klassen lieferte. *Da ϱk als gross vorausgesetzt wurde, sind die beiden Zahlen $(\lambda_0 - \lambda)/\lambda_0$ und $\varkappa\lambda_0$ in allen zur ersten Klasse gehörigen Fällen klein.* Berücksichtigen wir

Digitized by Google

noch die in (27) angegebene Bedeutung von k, so können wir sagen: *Unsere beiden Zahlen sind um so kleiner, je besser unter sonst gleichen Umständen die Leitfähigkeit, je geringer die Magnetisirbarkeit, je kleiner die normale Wellenlänge und namentlich je grösser der Radius des Drahtes ist.*

Um einige specielle Consequenzen zu nennen, würden also bei einem weichen Eisendraht, wenn wir $\mu_2 = 100$ nehmen und von Erscheinungen wie Hysterese etc. absehen, die fraglichen Zahlen zehnmal so gross sein, wie etwa bei Platindraht. Bei sehr kurzen elektrischen Wellen wird man eine Abweichung von der Lichtgeschwindigkeit etc. schwerer beobachten können wie bei längeren, umsomehr, als für die Messung nicht die relative Wellenlängendifferenz $(\lambda_0 - \lambda)/\lambda_0$, sondern die absolute $\lambda_0 - \lambda$ in Frage kommen dürfte, welche in unserer Formel mit dem Factor $\lambda_0^{1/2}$ behaftet ist. Die Abhängigkeit der Wellenlängendifferenz von λ_0 bestätigt überdies eine frühere Bemerkung, nach der man bei einer nichtharmonischen Schwingung von einem einheitlichen Werthe der Fortpflanzung überhaupt nicht reden kann, vielmehr für jede harmonische Partialschwingung, aus der sich die nichtharmonische Schwingung zusammensetzt, einen je nach der Schwingungsdauer verschiedenen (freilich nur ausserordentlich wenig verschiedenen) Werth der Fortpflanzungsgeschwindigkeit findet. Die Abhängigkeit der Wellenlängendifferenz von der Leitfähigkeit C lässt die Richtigkeit der folgenden Behauptung erkennen, welche man häufig ausgesprochen findet: Dass für vollkommene Leiter ($C = \infty$) die Fortpflanzung gleich der Lichtgeschwindigkeit wird. In der That folgt aus $C = \infty$ auch $k = \infty$ und daher nach (28) $\lambda_0 = \lambda$ und $V_0 = V$. Die Art der Abhängigkeit (umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus C) kommt zum Vorschein, wenn man Beispiel 1 mit den Angaben vom Schlusse des § 8 vergleicht, wonach für einen Platindraht die Wellenlängendifferenz und Dämpfung ca. dreimal so klein ist, wie unter gleichen Umständen für den Kupferdraht des Beispiels 1, dem Umstande entsprechend, dass die Quadratwurzel aus dem Verhältniss der Leitfähigkeiten beider Metalle gleich $\sqrt{55/6{,}5}$ = ca. 3 ist. Die Abhängigkeit unserer Zahlen von der Dicke des Drahtes endlich, welche die vornehmste ist, da ϱ in der $(-1)^{\text{ten}}$ Potenz vorkommt, macht sich in unseren früheren

Digitized by Google

Beispielen aufs Deutlichste geltend. Natürlich darf man aber, wenn man die vorhergehenden Formeln anwenden will, ϱ nur soweit variiren, dass ϱk eine grosse Zahl bleibt.

Wollen wir eine besonders bequeme Formel haben, so können wir für Θ als mittleren Werth etwa $^1/_{25}$ einsetzen und bekommen:

$$(28') \qquad \begin{cases} \dfrac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0} = \dfrac{2\mu_2}{\varrho k} 10^{-2} = \dfrac{1{,}8}{\varrho} \sqrt{\dfrac{\mu_2 \lambda_0}{C}}\, 10^{-8}, \\ \varkappa \lambda_0 = \dfrac{1{,}26\mu_2}{\varrho k} 10^{-1} = \dfrac{1{,}1}{\varrho} \sqrt{\dfrac{\mu_2 \lambda_0}{C}}\, 10^{-7}. \end{cases}$$

Dabei ist natürlich zu betonen, dass man ganz zuverlässige Werthe, zumal in den oben genannten Zwischenfällen, nur durch wirkliche Ausrechnung der jedesmaligen transcendenten Gleichung gewinnt.

2. Wenn ϱk und daher auch $|x_2|$ als klein angesehen werden kann, haben wir nach § 4a näherungsweise

$$\frac{x_2 J(x_2)}{J'(x_2)} = -2,$$

also nach Gleichung (26)

$$c^2 = k_1^2 \left(1 - \frac{2 i \Theta \mu_2}{\varrho^2 k^2}\right).$$

Das Ausziehen der Quadratwurzel durch Reihenentwickelung wäre hier nicht berechtigt, weil die im Nenner vorkommende Grösse $\varrho^2 k^2$ als klein vorausgesetzt wurde, also der Bruch $\Theta \mu_2 / \varrho^2 k^2$ möglicherweise von der Grössenordnung 1 sein kann. Wir müssen daher schreiben:

$$(29) \qquad \frac{2\pi}{\lambda} - i\varkappa = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{1 - \frac{2 i \Theta \mu_2}{\varrho^2 k^2}}.$$

Obwohl quantitativ verschieden, ist die Abhängigkeit doch qualitativ die nämliche wie vorher. Da nämlich die Abweichung der Fortpflanzung von der Lichtgeschwindigkeit und die Dämpfung nach unserer letzen Formel verschwinden, wenn der mit Θ behaftete Factor verschwindet, so werden *unsere Zahlen* $(\lambda_0 - \lambda)/\lambda_0$ *und* $\varkappa \lambda_0$ *auch jetzt um so grösser werden, je kleiner die Zahl* ϱk *ist, oder*, ausführlicher gesagt, *je grösser die Magnetisirungsconstante und die normale Wellenlänge und je kleiner der Radius und die Leitfähigkeit des Drahtes ist.*

Digitized by Google

Wir wollen schliesslich noch die Formel (28′) auf eine Beobachtungsreihe der Herren Sarasin und de la Rive[1]) anwenden und zusehen, ob die von diesen gefundenen kleinen Differenzen zwischen der Wellenlänge am Draht und der in der Luft durch die vorangehende Theorie erklärt werden können. Die fraglichen Beobachtungen sind in den ersten drei Zeilen angegeben; die nach Formel (28′) berechneten Werthe sind in der vierten Zeile enthalten. Der bei den Beobachtungen benutzte Kupferdraht hatte einen Radius von 0,9 mm.

λ_0	800	600	400	300	232
λ	768	592	392	292	224
$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda}$ beob.	$4 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2{,}6 \cdot 10^{-2}$	$3{,}4 \cdot 10^{-2}$
$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda}$ ber.	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$

Die beobachteten Differenzen sind, wie man sieht, verglichen mit den berechneten durchweg viel zu gross. Es müssen daher noch anderweitige verzögernde Ursachen vorgelegen haben, die in unserer Theorie nicht berücksichtigt sind.

§ 12. Vertheilung der elektrischen und magnetischen Kraft im Innern und in der Umgebung des Drahtes.

Es wird jetzt leicht sein, ein vollständiges Bild des elektrodynamischen Gesammtzustandes zu gewinnen. Wir setzen dabei die Verhältnisse des Grenzfalles (1) ($\varrho\, k$ gross) voraus; wo wir numerische Daten geben, greifen wir auf unser erstes Beispiel (Kupferdraht von 4 mm Radius, Wellenlänge gleich 30 cm) zurück.

1. Vor allem ist das schnelle Abnehmen der elektrischen und magnetischen Kraft nach dem Innern des Drahtes hin bemerkenswerth. Um dieses numerisch zu controliren, drücken wir die Kräfte Z, R und Ψ nach (12) durch u_2 und u_2 nach (16) und (21) durch die Bessel'sche Function J aus. Dabei wollen wir mit Z, R und Ψ die unter dem Zeichen $\Re$e stehenden complexen Grössen unter Absehung von dem gemein-

1) Ed. Sarasin u. L. de la Rive, Arch. de Genève (3) **23.** und **29.**

Digitized by Google

samen Factor $e^{2\pi i t/\tau + i c z}$ bezeichnen. Ausserdem wollen wir sogleich c gegen k_2 streichen. Wir erhalten dann:

$$Z' = \alpha \frac{J(k_2 r)}{J(k_2 \varrho)}, \quad R' = \frac{i c \alpha}{k_2} \frac{J'(k_2 r)}{J(k_2 \varrho)}, \quad \Psi' = -\frac{i \tau k_2 \alpha}{2\pi \mu_2 A} \frac{J'(k_2 r)}{J(k_2 \varrho)}.$$

Im Grenzfalle 1 wird das Argument der Bessel'schen Functionen in der Oberfläche und nahe der Oberfläche des Drahtes als gross vorausgesetzt, sodass wir die Näherungsformeln aus § 4, d anwenden können. Beschränken wir uns auf den wesentlichen Bestandtheil dieser Formeln und schreiben wir wie im vorigen Paragraph $k_2 = (1 - i)k$, so ergiebt sich

$$Z' = \alpha \sqrt{\frac{\varrho}{r}}\, e^{-(1+i)k(\varrho - r)}, \quad R' = -\frac{c\alpha}{k_2} \sqrt{\frac{\varrho}{r}}\, e^{-(1+i)k(\varrho - r)},$$

$$\Psi' = \frac{k_2 \alpha}{k_1 \mu_2} \sqrt{\frac{\varrho}{r}}\, e^{-(1+i)k(\varrho - r)}.$$

Wir bilden nun die absoluten Beträge dieser Grössen, welche bis auf den Dämpfungsfactor

$$|e^{icz}| = e^{\varkappa z}$$

mit den Amplituden von Z, R und Ψ übereinstimmen und erhalten z. B. für $|Z|$

$$|Z'| = |\alpha| \sqrt{\frac{\varrho}{r}}\, e^{-k(\varrho - r)}.$$

Die Amplitude der Z-Componenten nimmt also ausserordentlich schnell, nämlich wie eine Exponentialfunction, nach dem Innern zu ab und zwar um so schneller, je grösser k, d. h. nach Gleichung (27), je besser die Leitfähigkeit und je höher die Schwingungsfrequenz ist. Auch würde etwaige Magnetisirbarkeit des Drahtes die Abnahme beschleunigen.

Von dem Radius des Drahtes ist die Abnahme unabhängig, solange überhaupt ein Fall der Klasse 1 vorliegt, d. h. solange ϱk eine grosse Zahl ist. Ebensowenig kommt es hier auf den Werth von c an. Es ist daher verständlich, dass Stefan (vgl. § 1) ohne tieferes Eingehen auf die Differentialgleichungen des Problems und die transcendente Gleichung zur Bestimmung von c die Abnahme der elektrischen Kraft mit der Tiefe richtig ermitteln konnte.

Digitized by Google

Numerisch liegen die Dinge in unserem ersten Beispiele (und überhaupt im Grenzfalle 1, falls das Material Kupfer und die Schwingungsdauer $\tau = 10^{-9}$ ist) folgendermaassen: Nach den Angaben des § 8 wird k ca. gleich 4800. Sehen wir also von dem langsam veränderlichen Factor $\sqrt{\varrho/r}$ ab, so können wir sagen:

In der Tiefe von $\varrho - r = 1/480$ mm beträgt die Amplitude nur noch den e^{ten} Theil des in der Oberfläche statthabenden Werthes.

Eine kleine Rechnung zeigt ferner:

Auf den hundertsten, zehntausendsten, millionsten Theil ihres Oberflächenwerthes ist die Amplitude bereits in einer Tiefe von weniger als $^1/_{100}$, $^2/_{100}$, $^3/_{100}$ mm herabgesunken.

Der Z-Componente der elektrischen Kraft ist die Componente der Stromstärke in Richtung der z-Axe proportional. Von dieser gilt also die gleiche Aussage. Dasselbe Gesetz regelt aber auch das Maass, in dem die Amplituden der R- und Ψ-Componente mit der Tiefe abnehmen, da sich ja die Grössen R und Ψ von Z nur um einen constanten Factor unterscheiden. Letzterer ist ziemlich klein bei R, ziemlich gross bei Ψ. Wir sehen also:

Die radial gerichtete Componente der elektrischen Schwingung ist im Innern des Drahtes klein gegen die axial gerichtete, während die magnetische Kraft gross gegen diese Componente ist. Die Abnahme der Kraft mit zunehmender Tiefe erfolgt bei allen drei Componenten in demselben, oben geschilderten Verhältniss.

Der ganze Vorgang spielt sich also, soweit er überhaupt merklich, sagen wir $> 1/100$ des Oberflächenwerthes ist, in einer ausserordentlich dünnen *Oberflächenschicht* ab. Die Dicke d dieser Schicht berechnet sich aus der Gleichung $k\,d = \log 100$ und ist etwa gleich $4{,}6/k$.

Alle diese Schlüsse sind ja allerdings aus den Näherungsformeln der Bessel'schen Function $J(x)$ für grosse Argumentwerthe gezogen. Die Berechtigung hierzu folgt aus unserem Resultat, wonach der Vorgang schon für sehr grosse Werthe des Argumentes $k_2 r$, wo unsere Näherungsformeln noch sicher mit grosser Genauigkeit gelten, so gut wie vollständig erlischt und kleine Werthe überhaupt nicht in Betracht gezogen werden brauchen.

Digitized by Google

Auf den Grenzfall 2, wo ϱk eine kleine Zahl war, dürfen diese Resultate natürlich nicht ausgedehnt werden. Nehmen wir z. B. nur $\varrho k < 4{,}6$ so bedeutet dieses nach einer kurz vorher gemachten Bemerkung $\varrho < d$. *Die Oberflächenschicht hat dann also nicht Platz, sich frei zu entwickeln; es müssen in der Axe des Drahtes gegenseitige Beeinflussungen stattfinden, welche den Charakter des ganzen Vorganges verändern.* Hierin können wir einen plausibeln Grund dafür erblicken, weshalb im Grenzfalle 2 messbare Abweichungen der Fortpflanzung von der Lichtgeschwindigkeit vorkommen.

2. Ganz anders wie im Innern liegen die Verhältnisse ausserhalb des Drahtes. Die für unsere Discussion wesentlichen Bestandtheile Z', R', Ψ' der drei Kraftcomponenten sind hier nach den Gleichungen (12), (16) und (21):

$$Z' = \alpha \frac{K(\sqrt{k_1^2 - c^2}\,.\,r)}{K(\sqrt{k_1^2 - c^2}\,.\,\varrho)}, \quad R' = \frac{i c \alpha}{\sqrt{k_1^2 - c^2}} \frac{K'(\sqrt{k_1^2 - c^2}\,.\,r)}{K(\sqrt{k_1^2 - c^2}\,.\,\varrho)},$$

$$\Psi' = -\frac{i k_1 \alpha}{\sqrt{k_1^2 - c^2}} \frac{K'(\sqrt{k_1^2 - c^2}\,.\,r)}{K(\sqrt{k_1^2 - c^2}\,.\,\varrho)}.$$

Nun war, wie wir sahen, $x_1 = \varrho\sqrt{k_1^2 - c^2}$ unter allen Umständen (und zwar sowohl im Grenzfalle 1 wie 2) eine sehr kleine Zahl, welche mindestens mit dem Factor 10^{-4} behaftet war. Ebenso wird $r\sqrt{k_1^2 - c^2}$ selbst dann noch als kleine Zahl behandelt werden dürfen, wenn r bis hundertmal grösser als ϱ genommen wird. Infolge dessen werden wir unter der Voraussetzung $r \leqq 100\,\varrho$ die Näherungsformeln aus § 4, c anwenden können und erhalten:

$$Z' = \alpha\left(1 - L \log \frac{r}{\varrho}\right), \quad R' = -\frac{i c \alpha L}{k_1^2 - c^2} \frac{1}{r}, \quad \Psi' = \frac{i k_1 \alpha L}{k_1^2 - c^2} \frac{1}{r},$$

wobei die Constante L zur Abkürzung für

$$1/K(\sqrt{k_1^2 - c^2}\,.\,\varrho) = 1/\log \frac{2 i \gamma}{\sqrt{k_1^2 - c^2}\,.\,\varrho}$$

gesetzt ist und als das Reciproke des Logarithmus einer sehr grossen Zahl selbst eine mässig kleine Grösse bedeutet. Nehmen wir den absoluten Betrag von Z', R' und Ψ', so bekommen wir (bis auf den unwesentlichen Factor $e^{\varkappa z}$) die Schwingungs-

Digitized by Google

amplituden der betreffenden Componenten. Wir sehen nun aus der Form der vorstehenden Ausdrücke:

Ausserhalb des Drahtes nimmt die Amplitude mit wachsender Entfernung von der Oberfläche ziemlich langsam ab, nämlich bei R und Ψ umgekehrt proportional der Entfernung, bei Z sogar nur logarithmisch.

So sind z. B. in der Entfernung $r = 100\,\varrho$ die Amplituden von R und Ψ auf den hundertsten Theil ihres Oberflächenwerthes herabgesunken; gleichzeitig rechnet man unter den Verhältnissen des ersten Beispiels unschwer aus, dass die Amplitude von Z für $r = 100\,\varrho$ sogar noch ungefähr die Hälfte ihres Werthes bei $r = \varrho$ besitzt.

In sehr viel grösserer Entfernung vom Drahte treten natürlich die exponentiellen Näherungsformeln für grosse Werthe des Argumentes in ihr Recht, welche eine schnellere Abnahme der Amplituden bewirken. Indessen tritt dies erst für solche Entfernungen von der Drahtoberfläche ein, für die der Vorgang ohnehin unmerklich geworden ist.

Diese Aussagen gelten auch noch im Falle unseres zweiten Beispiels, des „Grenzfalles 2“; nur wird hier das Gebiet $r \leqq 100\,\varrho$, für welches die vorstehenden Näherungsformeln aufgestellt waren, wegen des ausserordentlich kleinen Werthes von ϱ auf die nächste Umgebung des Drahtes zusammenschrumpfen.

3. Von Interesse ist sodann das Grössenverhältniss der radialen elektrischen Componente R zu der axialen Z ausserhalb des Drahtes. Die Amplitude von R hat im Nenner den ausserordentlich kleinen Factor $|k_1^2 - c^2|$ der bei $|Z|$ fehlt. Infolge dessen wird $|Z|$ von $|R|$ im allgemeinen ganz erheblich an Grösse übertroffen werden. Z. B. berechnen wir in unserem ersten Beispiele für $r = \varrho$:

$$|Z| = |\alpha|\,|R| = \frac{|\alpha|\,|c|\,|L|}{|k_1^2 - c^2|}\,\frac{1}{\varrho} = |\alpha|\,.3{,}5\,.10^4.$$

Bekanntlich liefert das jeweilige Verhältniss $Z : R$ die Richtung der durch den gerade betrachteten Punkt zu der gerade betrachteten Zeit hindurchlaufenden elektrischen Kraftlinie. Obwohl dieses Verhältniss auch von der Phasendifferenz der Z- und R-Schwingung sowie von der Zeit abhängt, so er-

Digitized by Google

kennen wir doch schon allein aus dem Grössenverhältniss der Amplituden $|Z|$ und $|R|$, dass $Z:R$ im allgemeinen sehr klein sein, d. h. dass die Kraftlinien auf der Oberfläche des Drahtes nahezu senkrecht stehen werden. (Allerdings giebt es in jedem Intervall von der Länge $^1/_2\,\lambda$ eine Stelle, wo $R = 0$ wird, in deren Umgebung also die Kraftlinien einen sehr kleinen Winkel gegen die Oberfläche des Drahtes bilden. Aber in unmittelbarer Nachbarschaft dieser Stelle richtet sich wegen des überwiegenden Werthes von $|R|$ die Kraftlinie bereits wieder nahezu senkrecht.) In unserem ersten Beispiele beträgt die durchschnittliche Abweichung der Kraftlinienrichtung von der senkrechten Lage, wie man aus den zuletzt angegebenen Zahlen leicht ersieht, weniger als 1′. Nehmen wir hinzu, was oben über das Grössenverhältniss der Amplituden von Z und R im Innern des Drahtes gesagt wurde, so erkennen wir:

Nach aussen hin verlaufen die elektrischen Kraftlinien von der Oberfläche des Drahtes aus durchschnittlich sehr nahezu senkrecht, nach innen hin sehr nahezu tangential.

Dies gilt jedoch durchaus nicht mehr in dem Grenzfalle 2, wo ϱk eine kleine Zahl war. So ist in unserem zweiten Beispiele, wo die Abweichung der Fortpflanzungs- von der Lichtgeschwindigkeit sehr erheblich war, auch von einer angenähert senkrechten Lage der äusseren Kraftlinien gegen die Drahtoberfläche keine Rede mehr, wie man leicht nachrechnen kann.

4. Zur weiteren Veranschaulichung des Vorganges geben wir in den Figuren 2 bis 5 eine graphische Darstellung der Amplituden $|Z|$, $|R|$ und $|\Psi|$ und der elektrischen Kraftlinien im Anschluss an die numerischen Daten unseres ersten Beispiels.

In den Figuren 2 bis 4 bedeutet die Abscisse den Abstand $r - \varrho$ von der Oberfläche des Drahtes. Dabei mussten wir (wegen der ausserordentlich schnellen Abnahme der Kraft nach dem Innern und der relativ langsamen Abnahme nach dem Aeusseren hin), um deutliche Figuren zu erhalten, innerhalb einen anderen Maassstab zu Grunde legen wie ausserhalb. In der Zeichnung beträgt das Verhältniss der Längeneinheiten 10^4, sodass dieselbe Strecke, welche im Aeusseren $(r > \varrho)\,100\,\varrho$ bedeutet, im Inneren $(r < \varrho)$ nur $1/100\,\varrho$ darstellt.

Digitized by Google

Ferner musste auch auf der Ordinatenaxe (wegen des ausserordentlich kleinen Werthes von $|Z|/|R|$ und $|Z|/|\Psi|$ im Aeusseren des Drahtes) in Fig. 2 mit einem anderen Maassstab gemessen werden, wie in Figg. 3 und 4. Die Maassstabsverkleinerung beim Uebergang von Fig. 2 zu Fig. 3 und 4 beträgt abermals 10^4.

Die wahren Grössenverhältnisse wird man hiernach erhalten, wenn man die Figuren 2 bis 4 nach rechts hin von $r = \varrho$ ab auf das Hundertfache auseinandergezogen, nach links hin auf das Hundertfache zusammengeschoben, und wenn man überdies Figg. 3 und 4 nach oben hin auf das Zehntausendfache gestreckt denkt. Darauthin wird man in den folgenden Figuren unsere früheren Angaben über den Verlauf der Kraftcomponenten wiederfinden.

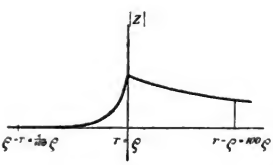


Fig. 2.

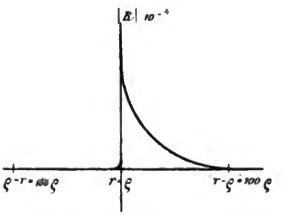


Fig. 3.

In Fig. 2 nimmt die Amplitude der Z-Componente ausserhalb des Drahtes von $r = \varrho$ bis $r = 100\,\varrho$ nur ungefähr um die Hälfte ihres Werthes ab. Innerhalb des Drahtes dagegen sinkt sie nach früherem von $r = \varrho$ bis $\varrho - r = \varrho/100$ bereits bis auf den zehntausendsten Theil, so dass die Curve hier bereits mit der Abscissenaxe vollständig zusammenfällt. Für $r = \varrho$ schliessen sich die beiden Aeste $r > \varrho$ und $r < \varrho$ stetig aneinander, da nach der Grenzbedingung die zur Drahtoberfläche tangentiale elektrische Componente auf beiden Seiten gleich sein muss.

In Fig. 3 ist der das Aeussere charakterisirende Curvenast eine gleichseitige Hyperbel, entsprechend der oben gegebenen Formel $|R| = \text{const.}/r$. Für $r = 100\,\varrho$ beträgt die Ordinate der Curve den hundertsten Theil der für $r = \varrho$ gezeichneten Ordinate; für $r = \varrho$ steht die Tangente nahezu vertical. Der auf das Innere des Drahtes bezügliche Ast der

Digitized by Google

R-Componente ist von absolut verschwindenden Dimensionen, weil, wie wir sahen, im Innern $|R|$ klein gegen $|Z|$ ist. Für $r = \varrho$ schliessen sich die beiden Aeste durchaus nicht stetig aneinander an, was ja in der That bei einer zur Oberfläche senkrechten Componente nicht erforderlich ist. Den Sprung in den Werthen von R beim Uebergang vom Aeusseren nach dem Inneren kann man als elektrische Ladung der Drahtoberfläche ansprechen.

In Fig. 4 verläuft die Curve für $r > \varrho$ ebenso wie in Fig. 3. Für $r < \varrho$ dagegen erscheint die Curve gegen Fig. 3 soweit vergrössert, dass ein stetiger Anschluss des äusseren und des inneren Astes in der Oberfläche des Drahtes stattfindet. Auch hier ist die Abnahme nach innen so stark, dass beispielsweise für $\varrho - r = \varrho / 100$ die Grösse der Ordinate nur noch den zehntausendsten Theil der Oberflächenordinate beträgt.

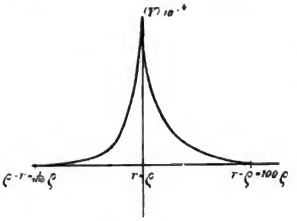


Fig. 4.

In Fig. 5 endlich haben wir den Verlauf der elektrischen Kraftlinien in einer beliebigen, durch die Axe des Drahtes gelegten Meridianebene dargestellt.

Man leitet diese, wie bereits Hertz[1]) bemerkt hat, aus der charakteristischen Function Π am bequemsten folgendermaassen ab. Nach Gleichung (5) und (6) können wir schreiben:

$$Z = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial \Pi}{\partial r}, \qquad R = -\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial z} r \frac{\partial \Pi}{\partial r};$$

mithin haben wir:

$$Z/R = -\frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial \Pi}{\partial r} \Big/ \frac{\partial}{\partial z} r \frac{\partial \Pi}{\partial r}.$$

Die Richtung Z/R, d. i. die Richtung der elektrischen Kraftlinien, stimmt hiernach überall überein mit der Richtung der in der gerade betrachteten Meridianebene verlaufenden Curven $r(\partial \Pi/\partial r) = \text{const}$. Auf Grund der Gleichungen (9),

1) H. Hertz, Ges. Werke 2. Abh. 9. p. 150. 1888.

Digitized by Google

(16) und (21) sind also die Kraftlinien zu einer bestimmten Zeit t_0 innerhalb bez. ausserhalb des Drahtes gegeben durch:

$$r\,\Re\mathfrak{e}\left\{e^{2\pi i t_0/\tau + 2\pi i z/\lambda + \varkappa z}\,\frac{a}{\sqrt{k_2^2 - c^2}}\,\frac{J'(\sqrt{k_2^2 - c^2}\cdot r)}{J(\sqrt{k_2^2 - c^2}\cdot \varrho)}\right\} = \text{const.}$$

bez.

$$r\,\Re\mathfrak{e}\left\{e^{2\pi i t_0/\tau + 2\pi i z/\lambda + \varkappa z}\,\frac{a}{\sqrt{k_1^2 - c^2}}\,\frac{K'(\sqrt{k_1^2 - c^2}\cdot r)}{K(\sqrt{k_1^2 - c^2}\cdot \varrho)}\right\} = \text{const.}$$

Setzt man hier für die Bessel'schen Functionen die geeigneten Näherungsformeln ein, so gewinnt man, allerdings nicht ohne einige Weitläufigkeit, das nebenstehende Kraftliniendiagramm, welches wiederum den numerischen Verhältnissen des Beispieles 1 entspricht. Auf der Ordinatenaxe und den ausserhalb des Drahtes gelegenen Partien der Abscissenaxe ist mit demselben Maassstab, dagegen auf dem nach innen gerichteten Theile der Abscissenaxe mit einem um 10^{-4} verkleinerten Maassstabe gemessen. Trotz der sich hieraus ergebenden sehr starken Vergrösserung der Figur in Richtung des Drahtradius sieht man die Kraftlinien im Innern des Drahtes als ziemlich flache Einstülpungen verlaufen, die zwischen je zwei Kraftlinien von annähernd geradliniger Gestalt eingebettet sind. Die letzteren schliessen mit der z-Axe Winkel ein, dessen Tangente in Wirklichkeit nur $^1/_{23000}$, einen bei der Wahl unseres Maassstabes also $^1/_{2,3}$ beträgt. Der in Richtung der z-Axe gemessene Abstand je zweier solcher Kraftlinien beträgt eine halbe Wellenlänge. Aus dem ausserordentlich flachen Verlauf dieser Geraden erkennt man bei-

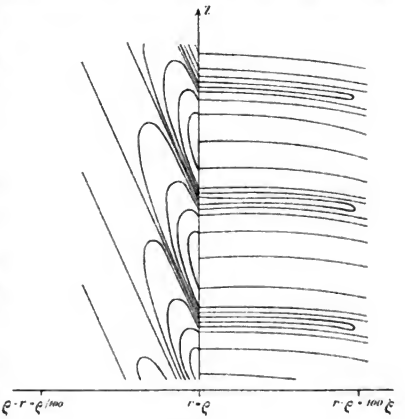


Fig. 5.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY
Digitized by Google

läufig, wie schnell die Phase der Schwingung mit dem Abstande von der Oberfläche wechselt. In der That gelangt man nach dem Passiren jeder dieser Geraden in ein Gebiet, in welchem die umgekehrte Phase herrscht wie vor demselben. Da die Welle in Richtung der negativen z-Axe, d. h. in der Figur von oben nach unten fortschreitet, so haben die Kraftlinien, wie wir sagen können, im Innern des Drahtes die Tendenz, hinter der Wellenfront an der Oberfläche zurückzubleiben.

Unsere Figur zeigt ferner, dass die nach aussen verlaufende Kraftlinien, wie schon mehrfach bemerkt, auf der Drahtoberfläche sehr nahezu senkrecht stehen. (In der Fig. 5 ist sogar die Abweichung von der senkrechten Richtung noch etwas übertrieben.) Die Abweichung findet in dem Sinne statt, dass die Kraftlinien ausserhalb gegenüber den an die Drahtoberfläche anstossenden Partien etwas voranzueilen scheinen. Auch in sehr grossen Entfernungen von der Drahtoberfläche, welche hier nicht mitgezeichnet sind, beträgt die Abweichung von der senkrechten Richtung wenig mehr, wie in der Nähe des Drahtes. Auf jede halbe Wellenlänge kommt eine Kraftlinie, welche sich ins Unendliche verliert, ohne zu dem Drahte zurückzukehren. Die übrigen schliessen sich paarweise zusammen, wobei sie im allgemeinen einen sehr weiten Weg machen. In der Figur konnte auf jedes Intervall $\lambda/2$ nur eine Kraftlinie gezeichnet werden, welche innerhalb des Gebietes $r-\varrho < 100\,\varrho$ umbiegt und zum Drahte zurückkehrt. Der von dieser Linie umschlossene, äusserst schmale Streifen ist von ähnlich verlaufenden Linien durchfurcht zu denken. Im allgemeinen können die Kraftlinien ausserhalb des Drahtes als Ausstülpungen beschrieben werden, welche entweder sehr lang, oder, wie die zuletzt genannten, sehr schmal sind.

Die magnetischen Kraftlinien verlaufen offenbar in Kreisen um die Drahtaxe herum.

Das ganze Kraftliniensystem schiebt sich natürlich mit der etwas unterhalb der Lichtgeschwindigkeit gelegenen Fortpflanzungsgeschwindigkeit V unter unwesentlichen, nur durch die örtliche Dämpfung hervorgerufenen Gestaltsveränderungen längs des Drahtes fort.

Digitized by Google

§ 13. Resultate und anschliessende Desiderata.

Wir haben im Vorstehenden die Fortpflanzung und Vertheilung einer periodischen und harmonischen elektrodynamischen Störung in der Umgebung eines beiderseits unendlichen Drahtes von geradliniger Axe und kreisförmigem Querschnitt studirt. Die Differentialgleichungen für die elektrischen und magnetischen Kraftcomponenten im Innern und Aeussern des Drahtes liessen sich leicht integriren und führten auf Bessel'sche Functionen. Wenn wir die Möglichkeit einer die Lichtgeschwindigkeit übertreffenden Fortpflanzung ohne Dämpfung ausschlossen, welche eine im Experiment nicht vorhandene radiale Energiezufuhr aus dem Unendlichen voraussetzen würde, so lieferten die Oberflächenbedingungen eine transcendente Gleichung, deren Wurzel die Wellenlänge λ (und damit zugleich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit λ/τ) der Drahtwelle, sowie die Constante der örtlichen Dämpfung $\varkappa$ in der complexen Verbindung $(2\pi/\lambda) - i\varkappa$ bestimmte. Die Discussion dieser transcendenten Gleichung machte es nöthig, zwei Hauptfälle zu unterscheiden, je nachdem die Zahl ϱk (ϱ = Drahtradius, $k = 2\pi\sqrt{C\mu/\tau}$, C = elektromagnetisch gemessene Leitfähigkeit, μ = Magnetisirungsconstante, τ = Schwingungsdauer) gross oder klein war. Der erste Fall tritt bei metallischen Leitern in der Regel ein, nämlich immer dann, wenn die Schwingung nicht zu langsam erfolgt und der Draht nicht zu dünn ist. In beiden Fällen liess sich die ursprünglich sehr complicirte transcendente Gleichung so vereinfachen, dass sie durch einen zwar nicht abbrechenden, aber schnell convergenten Process gelöst werden konnte. Im ersten Falle entsprach die Lösung den allgemein verbreiteten Vorstellungen über die Natur der Drahtwellen: Die Abweichung der Fortpflanzung von der Lichtgeschwindigkeit, sowie die Dämpfung der Welle beim Fortschreiten längs des Drahtes waren sehr gering, und zwar um so geringer, je grösser ϱk war. So ergab sich bei einem Kupferdraht von 4 mm Dicke und einer Schwingungsfrequenz von 10^9 pro Secunde, dass die Drahtwelle hinter der Lichtgeschwindigkeit nur um 8 km zurückblieb und dass sie erst nach $1\,{}^1/_2$ km Weges auf den e^{ten} Theil ihres Werthes gedämpft wurde. Im zweiten Falle dagegen konnte die Ab-

Digitized by Google

weichung von der Lichtgeschwindigkeit sehr erheblich werden; gleichzeitig wurde auch die Dämpfung viel stärker, beides in um so höherem Grade, je kleiner ϱk war. Z. B. wurde bei einem Platindraht von $^4/_{1000}$ mm Durchmesser und bei einer Schwingungsfrequenz von 3.10^8 pro Secunde die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nahezu gleich drei Viertel der Lichtgeschwindigkeit und die Dämpfung so stark, dass sie die Schwingungsamplitude schon nach einem Wege von 17 cm auf den e^{ten} Theil reducirt. Natürlich giebt es zwischen den Fällen 1 und 2 eine continuirliche Folge von Uebergängen. Auch die Vertheilung der elektrischen und magnetischen Kräfte entsprach im Falle 1 und widersprach im Falle 2 den darüber verbreiteten Vorstellungen. Im Falle 1 nehmen die Kräfte von der Oberfläche aus nach innen hin sehr rasch ab. Der ganze Vorgang, soweit er nicht unter den hundertsten Theil der Oberflächenintensität herabgesunken ist, spielt sich in einer Schicht von der Dicke $4{,}6/k$, d. i. bei Kupferdraht und einer Schwingungsfrequenz von 10^9 pro Secunde, in einer Schicht von der Dicke $< {}^1/_{100}$ mm ab. Nach aussen hin nehmen die Kräfte ziemlich langsam ab. Im Innern stehen die elektrischen Kraftlinien nahezu tangential, im Aeussern fast genau senkrecht zur Drahtoberfläche. Im Falle 2 dagegen kann sich die genannte Oberflächenschicht, weil der Draht zu dünn ist, nicht frei entwickeln. Die Kraftlinien verlaufen nach aussen hin auch nicht näherungsweise senkrecht zum Drahte.

In allen Fällen, wo ϱk gross ist, konnten wir sonach die bisher durch Theorie und Experiment gewonnenen Anschauungen bestätigen, bez. durch genaue numerische Angaben präcisiren. Gleichzeitig konnten wir durch Betrachtung der Fälle, wo ϱk klein ist, die Grenzen für die Richtigkeit dieser Anschauungen festlegen.

Zum Schluss mögen eine Reihe hier nicht erledigter Fragen namhaft gemacht werden.

1. Während wir einen einzigen unendlich langen Draht voraussetzten und uns um die Zurückleitung der Welle nicht kümmerten, benutzt man im Experimente zwei parallele Drähte, welche durch eine Brücke verbunden sind. Den Einfluss dieser Anordnung auf Fortpflanzung und Dämpfung mathematisch exact festzustellen, dürfte sehr schwer sein. Am ehesten

Digitized by Google

möchte dieses angehen, wenn man den Draht als Parabel gebogen annimmt. Je nachdem man dann den Parameter der Parabel gross oder klein voraussetzt, erhält man den Fall eines einzigen oder zweier in geringem Abstande parallel laufender Drähte.

2. Die Stelle, an welcher die Wellen erregt werden, ein etwaiges freies Ende des Drahtes, ein in das Feld gebrachter Resonator würden Störungen hervorrufen, von denen wir hier abgesehen haben und deren exacte Behandlung neue und zum Theil sehr erhebliche mathematische Schwierigkeiten bereiten würden.

3. Während wir hier ausschliesslich periodische Zustände betrachteten, könnte man andererseits nach dem Ablauf einer einmaligen Störung fragen, oder man könnte allgemeiner die aus einem beliebig vorgeschriebenen Anfangszustande der elektrischen und magnetischen Kraft resultirenden Vorgänge untersuchen. Z. B. liesse sich so das allmähliche Entstehen eines stationären elektrischen Stromes im einzelnen verfolgen. Die Schwierigkeit würde hierbei weniger in der Aufstellung hinreichend allgemeiner Formeln, als in deren Discussion und übersichtlichen Zusammenfassung liegen.

4. Neben den metallischen wird man auch flüssige Leiter (z. B. Schwefelsäure in einer dünnen Glasröhre) zu behandeln wünschen. Es scheint, dass sich diese nicht unter einen der hier unterschiedenen beiden Hauptfälle einordnen, sondern für die Discussion unserer transcendenten Gleichung neue Verhältnisse schaffen.

5. Umgiebt man den metallischen Draht statt mit Luft mit einem anderen Dielektricum oder auch mit einem schlechten Leiter, so gelten unsere Formeln im wesentlichen ungeändert fort.

6. Wir haben nur bewiesen, dass unsere transcendente Gleichung in ihrer ursprünglichen Gestalt stets eine, aber nicht, dass sie nur eine brauchbare Wurzel besitzt, und haben überhaupt keinen Eindeutigkeitsbeweis erbracht. Der Vergleich mit den akustischen Schwingungen lässt es nicht ganz ausgeschlossen erscheinen, dass neben dem hier gefundenen noch andere Werthe der Wellenlänge existiren könnten oder dass eine den freien Schwingungen der Akustik analoge Be-

Digitized by Google

wegung sich den hier betrachteten erzwungenen Schwingungen überlagern könnte.

7. Eine experimentelle Bestätigung der Differenz zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Drahtwellen und der Lichtgeschwindigkeit scheint in den bisherigen Beobachtungen nicht vorzuliegen (vgl. die Bemerkungen von p. 277 über die Beobachtungen von Sarasin und de la Rive). Es kann aber kein Zweifel sein, dass eigens zu diesem Zwecke angestellte und von der Theorie geleitete Experimente die Voraussagungen der Theorie bestätigen müssen.

Clausthal, im November 1898.

(Eingegangen 22. November 1898.)

Digitized by Google

2. *Die Bedeutung des osmotischen Druckes in der Thermodynamik der Lösungen; von N. Schiller.*

(Mitgetheilt auf der X. Versammlung russischer Naturforscher.)

---

1. Zur Frage über die Aenderung der Dampfspannung durch einen äusseren Druck an der Trennungsoberfläche.

Man berechne die Arbeit, welche gegen die äusseren Kräfte geleistet wird, beim folgenden geschlossenen isothermischen Kreisprocess.

1. Es sei gegeben die Masseneinheit einer Flüssigkeit, welche sich unter dem Druck p_0 befindet, der der Spannkraftdes aus der Flüssigkeit etwa sich bildenden Dampfes gleich sei. Man vergrössere den Druck p_0 bis auf die Grösse $p + q$, wobei q denjenigen Druck bezeichnet, welcher bei etwaiger Dampfbildung nur auf die Trennungsoberfläche wirkt und wobei p der durch den Druck q geänderten Dampfspannung gleich ist. Die besprochene Vergrösserung des äusseren Druckes um $p + q - p_0$ hat die Verminderung des specifischen Volumens der Flüssigkeit von σ_0 bis auf σ zur Folge, wobei

$$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} = -\frac{1}{k}(p + q - p_0) \tag{1}$$

und k den Volumenelasticitätscoefficienten bezeichnet.

Die gegen den äusseren Druck geleistete Arbeit L_1 lässt sich dabei in der Form

$$L_1 = \int_{\sigma_0}^{\sigma} (p + q - p_0)\, d\sigma + p_0(\sigma - \sigma_0)$$

darstellen, oder nach (1):

$$L_1 = -\frac{\sigma_0}{2k}(p + q - p_0)^2 - p_0 \frac{\sigma_0}{k} p + q - p_0). \tag{2}$$

2. Man lasse die ganze Flüssigkeitsmenge unter der fortdauernden Wirkung des Trennungsoberflächendruckes q und des

Digitized by Google

äusseren Druckes p verdampfen. Dann wird die gegen q und p geleistete Arbeit gleich sein:

$$L_2 = p(s - \sigma) - q\sigma$$

$$= p(s - \sigma_0) - q\sigma + (p + q)\frac{\sigma_0}{k}(p + q - p_0), \tag{3}$$

wobei s das entsprechende specifische Volumen des Dampfes bezeichnet.

3. Nachdem die Trennungsoberfläche verschwunden ist und deswegen die Einwirkung des Druckes q aufgehört hat, lasse man den Dampf sich weiter bis auf das Volumen s_0 ausdehnen, welches der Spannkraft p_0 entspricht. Findet dabei die Beziehung

$$ps = p_0 s_0$$

statt, so erhält man:

$$L_3 = \int_s^{s_0} p\,ds = p_0 s_0 \log\frac{p}{p_0}. \tag{4}$$

4. Man lasse den erhaltenen Dampf bei der Spannung p_0 und ohne Einwirkung des Druckes q sich condensiren. Dann wird die Arbeit

$$L_4 = -p_0(s_0 - \sigma_0) \tag{5}$$

gegen die äusseren Kräfte geleistet.

Da nun nach dem zweiten thermodynamischen Hauptsatz

$$L_1 + L_2 + L_3 + L_4 = 0,$$

so erhält man die gesuchte Beziehung:

$$p_0 s_0 \log\frac{p}{p_0} - (p + q - p_0)\sigma_0 - \frac{\sigma_0}{2k}(p + q - p_0)^2 = 0. \tag{6}$$

II. Eine Einwendung gegen den die Verdünnungswärme der Lösungen betreffenden Satz von Kirchhoff.[1])

Man kommt zum obenerwähnten Satz, indem man den Integralwerth des Zuwachses der inneren Energie $\int dU$ bei dem folgenden isothermischen Kreisprocess berechnet.

1. Zu einer Lösung komme eine Menge dm des entsprechenden Lösungsmittels hinzu, dessen specifisches Vo-

1) Kirchhoff's Gesammelte Abhandlungen II. Abth. p. 476. 1882; C. Neumann, Vorles. über d. mech. Theorie d. Wärme Cap. 7. p. 192. 1875.

Digitized by Google

lumen σ, nach Kirchhoff's Voraussetzung, von der Concentration der Lösung unabhängig bleibt. Es sei dQ_1 die Wärmemenge, welche der Lösung zugeführt werden muss, damit die Temperatur derselben bei der oben erwähnten Verdünnung unverändert bleibe. Es ist einleuchtend, dass die dabei gegen die äusseren Kräfte geleistete Arbeit gleich

$$dL_1 = q\sigma dm \tag{7}$$

ist, wobei q die Grösse des osmotischen Druckes bezeichnet. Die entsprechende Aenderung der inneren Energie wird gleich

$$dU_1 = \frac{dQ_1}{A} - q\sigma dm \tag{8}$$

sein, wobei A das thermische Arbeitsäquivalent bezeichnet.

2. Man lasse eine Flüssigkeitsmenge dm, bei der absoluten Temperatur Θ und unter dem entsprechenden Druck p aus der Lösung verdampfen. Dabei erhält man:

$$\left\{\begin{array}{l} dL_2 = p(s-\sigma)dm,\ dQ_2 = A\Theta\frac{\partial p}{\partial \Theta}(s-\sigma)dm, \\ dU_2 = \Theta\frac{\partial p}{\partial \Theta}(s-\sigma)dm - p(s-\sigma)dm, \end{array}\right. \tag{9}$$

wo s das durch den osmotischen Druck geänderte specifische Volumen des reinen Dampfes bezeichnet.

3. Die Einwirkung des osmotischen Druckes werde etwa mittels einer zwischen Dampf und Flüssigkeit eingeschobenen undurchdringlichen Membran beseitigt und man lasse den Dampf von dem durch die Grössen p und s charakterisirten Zustand in denjenigen übergehen, welcher durch die Spannung p_0 und durch das specifische Volumen s_0 bestimmt ist. Setzt man dabei voraus, dass $ps = p_0 s_0$, so erhält man

$$dL_3 = p_0 s_0 \log\frac{p}{p_0} dm = \frac{dQ_3}{A},\quad dU_3 = 0. \tag{10}$$

4. Man lasse den erhaltenen Dampf, unter dem Druck p_0, zu reiner Flüssigkeit sich condensiren; dann wird

$$\left\{\begin{array}{l} dL_4 = -p_0(s_0-\sigma)dm,\ dQ_4 = -A\Theta\frac{\partial p_0}{d\Theta}(s_0-\sigma)dm, \\ dU_4 = -\Theta\frac{\partial p_0}{\partial \Theta}(s_0-\sigma)dm + p_0(s_0-\sigma)dm \end{array}\right. \tag{11}$$

sein. Da nun

$$dU_1 + dU_2 + dU_3 + dU_4 = 0,$$

so kommt man zur Gleichung:

Digitized by Google

$$\int \frac{dQ_1}{A} - [q\sigma + p(s-\sigma) - p_0(s_0-\sigma)]\,dm + \Theta\left[\frac{dp}{d\Theta}(s-\sigma) - \frac{\partial p_0}{\partial \Theta}(s_0-\sigma)\right]dm = 0. \tag{12}$$

Lässt man nun mit Kirchhoff zu, dass der Werth von σ gegen den von s_0 und s zu vernachlässigen sei, so muss man in der Gleichung (12)

$$q\sigma = p\sigma = p_0\sigma = \frac{\partial p}{\partial \Theta}\sigma = \frac{\partial p_0}{\partial \Theta}\sigma = 0$$

setzen, und da weiter, infolge der Gleichung

$$ps = p_0 s_0 = R\Theta, \tag{13}$$

man

$$s\frac{\partial p}{\partial \Theta} - s_0\frac{\partial p_0}{d\Theta} = p_0 s_0 \frac{\partial}{\partial \Theta}\log\frac{p}{p_0} \tag{14}$$

hat, so geht die Gleichung (12) in die von Kirchhoff hergeleitete über:

$$dQ_1 + AR\Theta^2 \frac{\partial \log \frac{p}{p_0}}{\partial \Theta} dm = 0. \tag{15}$$

Es ist aber leicht zu beweisen, dass der von Kirchhoff berechnete Werth für die Verdünnungswärme dQ_1 von derselben Grössenordnung ist, wie der in der Rechnung vernachlässigte Werth von σ, infolge dessen sollte man, indem man $\sigma = 0$ annimmt, auch

$$\frac{\partial}{\partial \Theta}\log\frac{p}{p_0} = 0 \quad \text{und} \quad dQ_1 = 0$$

setzen, wobei die erstere Voraussetzung im Einklang mit dem von Babo bestätigten Gesetz steht.

Um die eben aufgestellte Behauptung zu beweisen, ziehen wir in Betracht, dass dem zweiten Hauptsatz gemäss

$$dL_1 + dL_2 + dL_3 + dL_4 = 0$$

sein muss, oder nach den Gleichungen (8) bis (11):

$$q\sigma + p(s-\sigma) + p_0 s_0 \log\frac{p}{p_0} - p_0(s_0-\sigma) = 0, \tag{16}$$

woraus man ersieht, dass die Werthe von σ und von $\log p/p_0$

Digitized by Google

von einer und derselben Grössenordnung sind. Differenzirt man weiter die Gleichung (16) und berücksichtigt man die Gleichung (13), so erhält man

$$(17)\quad \frac{\partial q}{\partial \Theta}\sigma + \frac{\partial (p-p_0)}{\partial \Theta}\sigma + R\log\frac{p}{p_0} + p_0\sigma_0\frac{\partial \log\frac{p}{p_0}}{\partial \Theta} = 0,$$

woraus man schliesst, dass die Werthe von

$$\frac{\partial}{\partial \Theta}\log\frac{p}{p_0} \text{ und } \sigma$$

von einer und derselben Grössenordnung sein müssen. Folglich *darf man nicht den Werth von σ ausschliesslich vernachlässigen, indem man die Grösse von dQ_1 berechnet.* Die regelrechte Transformation der Gleichung (12) dürfte also nur auf Grund der Annahme (13) oder (14) ausgeführt werden, und man würde erhalten:

$$dQ_1 + A\left(p_0 s_0 \log\frac{p}{p_0} + \Theta p_0 s_0 \frac{\partial \log\frac{p}{p_0}}{\partial \Theta} - \frac{\partial (p-p_0)}{\partial \Theta}\sigma\right) dm = 0$$

oder

$$(18)\quad dQ_1 + A\Theta\frac{\partial}{\partial \Theta}\left(p_0 s_0 \log\frac{p}{p_0} - \sigma(p-p_0)\right) dm = 0,$$

und endlich nach (16):

$$(19)\quad dQ_1 - A\Theta\frac{\partial q}{\partial \Theta}\sigma\, dm = 0.$$

Man kommt zu demselben Schlusse, indem man berücksichtigt, dass dQ_1 sich jedenfalls in die Form

$$dQ_1 = c\, d\Theta + l\sigma\, dm$$

bringen lässt, und dass bei constanter Temperatur

$$dQ_1 = l\sigma\, dm,$$

wobei der Coefficient l aus dem Ausdruck für die gegen die äusseren Kräfte geleistete Arbeit,

$$dL_1 = q\sigma\, dm,$$

sich nach den Regeln der Thermodynamik auf folgende Weise berechnen lässt:

$$l = A\Theta\frac{\partial q}{\partial \Theta}.$$

Digitized by Google

III. Ein genauerer Ausdruck für die Verdünnungswärme von Lösungen.

Wir wollen nun die Aenderungen in Betracht ziehen, welche σ von der Temperatur und von der Concentration der Lösung erleidet. Die Rechnung lässt sich auf der Grundlage folgender thermodynamischer Regeln ausführen.[1]) Lässt sich die gegen äussere Kräfte geleistete Arbeit, bei thermodynamischen Aenderungen eines Systems, durch die Formel

$$dL = \sum p\,dv \tag{20}$$

vorstellen, so wird die dem System zuzuführende Wärmemenge durch

$$dQ = c\,d\Theta + \sum l\,dv \tag{21}$$

ausgedrückt, wobei für jedes l und jedes v die Gleichungen

$$l = A\Theta\frac{\partial p}{\partial \Theta} \quad \text{und} \quad \frac{\partial c}{\partial v} = A\Theta\frac{\partial^2 p}{\partial \Theta^2} \tag{22}$$

gelten. Wird aber die erwähnte Arbeit durch die Formel

$$dL = K\,d\Theta + \sum p\,dv \tag{23}$$

ausgedrückt, so ist

$$dQ = C\,d\Theta + \sum h\,dv, \tag{24}$$

wobei

$$h = A\Theta\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} - \frac{\partial K}{\partial v}\right), \qquad \frac{\partial C}{\partial v} = A\Theta\frac{\partial}{\partial \Theta}\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} - \frac{\partial K}{\partial v}\right). \tag{25}$$

Man stelle sich ein cylindrisches, an beiden Enden mit beweglichen Kolben versehenes Gefäss vor, welches mittels einer halbdurchdringlichen, den beiden Kolben parallelen und unbeweglichen Membran in zwei Abtheilungen getheilt ist, deren Volumeninhalt bez. mit v_0 und v bezeichnet sein möge. In v_0 befindet sich ein reines Lösungsmittel von specifischem Volumen σ_0; v enthält dagegen eine Lösung, worin das specifische Volumen desselben Lösungsmittels schon eine andere, von der Concentration abhängige Grösse σ hat. Auf den den Rauminhalt v_0 abschliessenden Kolben wirkt ein unveränderlicher Druck p_0 (welcher überhaupt nicht kleiner als die Spannkraft des aus der Lösung zu bildenden Dampfes sein

1) Vgl. N. Schiller, Abh. d. physik. Abth. d. kaiserl. Ges. Freunde d. Naturforschung 7. p 22. 1894.

Digitized by Google

darf); auf den den Rauminhalt v abschliessenden Kolben wirkt der Druck $p_0 + q$, wobei q die Grösse des betreffenden osmotischen Druckes bezeichnet. Die Mengen des Lösungsmittels in den Räumen v_0 und v seien entsprechend m_0 und m, wobei

$$m_0 + m = \text{const.} \tag{26}$$

Die Arbeit, welche gegen die äusseren Druckkräfte geleistet wird, während die Grössen v_0 und v sich um dv_0 und dv ändern, lässt sich in der Form ausdrücken:

$$dL = p_0\, dv_0 + (p_0 + q)\, dv, \tag{27}$$

wobei v_0 und v durch die Bedingung

$$\frac{v_0}{\sigma_0} + \frac{v}{\sigma} = m_0 + m = \text{const.} \tag{28}$$

miteinander verbunden werden. Daraus folgt:

$$dv_0 = -\frac{\sigma_0}{\sigma}\left(1 - \frac{v}{\sigma}\frac{\partial \sigma}{\partial v}\right) dv + \sigma_0 \left(\frac{v_0}{\sigma_0^2}\frac{\partial \sigma_0}{\partial \Theta} + \frac{v}{\sigma^2}\frac{\partial \sigma}{\partial \Theta}\right) d\Theta, \tag{29}$$

wobei Θ die absolute Temperatur bezeichnet. Deshalb hat man:

$$\begin{aligned} dL = &\left[p_0\left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma} + \frac{\sigma_0 v}{\sigma^2}\frac{\partial \sigma}{\partial v}\right) + q\right] dv \\ &+ p_0 \sigma_0 \left(\frac{v_0}{\sigma_0^2}\frac{\partial \sigma_0}{\partial \Theta} + \frac{v}{\sigma^2}\frac{\partial \sigma}{\partial \Theta}\right) d\Theta, \end{aligned} \tag{30}$$

woraus man ersieht, dass die thermodynamische Aufgabe in Bezug auf das betrachtete aus Lösung und reinem Lösungsmittel zusammengesetzte System nach der Formel (24) gelöst werden muss, und dass die Verdünnungswärme ermittelt wird, nachdem man die Function h gefunden hat. Nach den Formeln (25) und (30) erhält man aber:

$$\begin{aligned} h = &A\Theta \frac{\partial}{\partial \Theta}\left[p_0\left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma} + \frac{\sigma_0 v}{\sigma_2}\frac{\partial \sigma}{\partial v}\right) + q\right] \\ &- A\Theta \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{v_0}{\sigma_0^2}\frac{\partial \sigma_0}{\partial \Theta} + \frac{v}{\sigma_2}\frac{\partial \sigma}{\partial \Theta}\right) p_0 \sigma_0, \end{aligned} \tag{31}$$

oder

$$\begin{aligned} h = A\Theta \Bigg\{ & p_0 \frac{\partial}{\partial \Theta}\left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma}\right) + \frac{\partial q}{\partial \Theta} \\ & + \frac{p_0 \sigma_0}{\sigma}\left[\frac{\partial \log \frac{\sigma_0}{\sigma}}{\partial \Theta} + v \frac{\partial \log \sigma}{\partial v}\left(1 + \frac{\partial \log \sigma_0}{\partial \Theta}\right)\right] \Bigg\}. \end{aligned} \tag{32}$$

Digitized by Google

Bringt man nun dQ in die Form:

$$dQ = r\,dm,$$

wobei $d\Theta = 0$, so drückt r die Verdünnungswärme aus und ist

$$r = h\,\frac{\partial v}{\partial m}. \tag{33}$$

Die Formel (32) lässt sich wesentlich vereinfachen, indem man

$$\sigma = \sigma_0(1 + \beta\,\zeta) \tag{34}$$

voraussetzt, wobei

$$\zeta = \frac{a}{m} \tag{35}$$

und a die unveränderliche Quantität des gelösten Stoffes im Raume v bezeichnet; dabei ist β als eine kleine, von der Temperatur unabhängige Grösse erster Ordnung zu betrachten. Da nun aus (34) zuerst

$$\frac{\partial}{\partial\,\Theta}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = 0$$

folgt, so wird die Formel (32):

$$h = A\,\Theta\,\frac{\partial q}{\partial\,\Theta} + A\,\Theta\,\frac{\sigma_0}{\sigma}\,p_0\,v\,\frac{\partial \log \sigma}{\partial\,v}\left(1 + \frac{\partial \log \sigma_0}{\partial\,\Theta}\right). \tag{36}$$

Man erhält weiter:

$$\frac{\partial\,\sigma}{\partial\,v} = \frac{\partial\,\sigma}{\partial\,\zeta}\,\frac{\partial\,\zeta}{\partial\,m}\,\frac{\partial\,m}{\partial\,v} = -\,\frac{\partial\,\sigma}{\partial\,\zeta}\,\frac{\zeta}{m}\,\frac{\partial\,m}{\partial\,v} = -\,\beta\,\sigma_0\,\frac{\zeta}{m}\,\frac{\partial\,m}{\partial\,v}, \tag{37}$$

und, da bei $d\,\Theta = 0$

$$dv = \sigma\,\frac{\partial\,m}{\partial\,v}\,dv + m\,\frac{\partial\,\sigma}{\partial\,v}\,dv, \tag{38}$$

woraus nach (37)

$$1 = \sigma\,\frac{\partial\,m}{\partial\,v} + \frac{v}{\sigma}\,\frac{\partial\,\sigma}{\partial\,v} = \sigma\,\frac{\partial\,m}{\partial\,v} - \sigma_0\,\beta\,\zeta\,\frac{\partial\,m}{\partial\,v} \tag{39}$$

folgt, so erhält man:

$$\frac{\partial\,m}{\partial\,v} = \frac{1}{\sigma - \sigma_0\,\beta\,\zeta} = \frac{1}{\sigma_0}, \tag{40}$$

$$\frac{\partial\,\sigma}{\partial\,v} = -\,\frac{\beta\,\zeta}{m} = -\,\frac{\beta\,\zeta}{v}\,\sigma_0; \tag{41}$$

infolge dessen wird die Formel (36), indem man $\partial\,\sigma_0/\partial\,\Theta$ auch als eine kleine Grösse erster Ordnung betrachtet und die Grössen zweiter Ordnung vernachlässigt:

Digitized by Google

$$(43)\qquad \begin{cases} h = A\,\Theta\left(\frac{\partial q}{\partial \Theta} - p_0\,\beta\,\frac{\zeta}{\sigma}\right) \\ r = h\,\sigma_0 = A\,\Theta\left(\frac{\partial q}{\partial \Theta} - p_0\,\beta\,\frac{\zeta}{\sigma}\right)\sigma_0. \end{cases}$$

Die Wärmecapacität C des betrachteten Systems wird durch die Gleichung (25) bestimmt, welche nach (43) die Form

$$(44)\qquad \frac{\partial C}{\partial v} = A\,\Theta\,\frac{\partial}{\partial \Theta}\left(\frac{\partial q}{\partial \Theta} - p_0\,\beta\,\frac{\zeta}{\sigma}\right)$$

annimmt. Da aber die Abhängigkeit des osmotischen Druckes q von der Temperatur Θ und vom Volumen v der Lösung, bei unveränderlicher Menge des gelösten Stoffes, sich in der Form

$$q\,v = R_1\,\Theta$$

ausdrücken lässt, so folgt:

$$\frac{\partial^2 q}{\partial \Theta^2} = 0,$$

und da

$$\zeta = \frac{a}{m} = \frac{a\,\sigma}{v},$$

so erhält man:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \Theta} = \frac{a}{v}\,\frac{\partial \sigma}{\partial \Theta} = \frac{\zeta}{\sigma}\,\frac{\partial \sigma}{\partial \Theta},$$

infolge dessen ergiebt sich aus (44):

$$(45)\qquad \frac{\partial C}{\partial v} = -\,A\,\Theta\,p_0\,\beta\,\frac{\zeta}{\sigma}\,\frac{\partial \sigma}{\partial \Theta},$$

oder, indem man $\partial\sigma/\partial\Theta$ als eine Grösse von derselben Ordnung wie β betrachtet und die Grössen zweiter Ordnung vernachlässigt:

$$\frac{\partial C}{\partial v} = 0,$$

woraus folgt, dass die Wärmecapacität C von der Vertheilung des Lösungsmittels zwischen den Räumen v_0 und v unabhängig ist.

IV. Die Lösungswärme des durch eine Flüssigkeit absorbirten Gases.

Man stelle sich einen unveränderlichen Rauminhalt v vor, wovon der eine Theil v_1 mit einer Flüssigkeit vom specifischen Volumen σ gefüllt ist und der andere Theil v_2 den aus der Flüssigkeit gebildeten Dampf vom specifischen Volumen s enthält. Dem Dampfe ist eine Quantität Gas, unter dem Druck p', beigemischt. Die Spannkraft des in der Flüssigkeit aufgelösten

Digitized by Google

Gases ist dabei gleich $\alpha p'$, wobei α den von der Temperatur und vom Druck unabhängigen Absorptionscoefficienten bezeichnet.[1]) Eine nur für das Gas durchdringliche Membrane trennt das Volumen v_2 von einem anderen, mit dem reinen Gas unter dem Druck p', gefüllten Volumen w. Ein Kolben, vermittelst dessen das Volumen w geändert werden kann, drückt das Gas durch die erwähnte halbdurchdringliche Membran in den Raum v_2 hinein, und ändert dadurch die Vertheilung des Gases zwischen den Räumen v_1 und v_2. Es ist nun einleuchtend, dass der thermodynamische Zustand des betrachteten Systems durch die Temperatur Θ desselben und durch die Grösse des Volumens w vollständig bestimmt wird. Die gegen die äusseren Kräfte geleistete Arbeit lässt sich dabei in der Form ausdrücken:

$$dL = p' dw \tag{46}$$

und die entsprechende thermodynamische Aufgabe wird auf die Ermittelung der Coefficienten l und c als Functionen von Θ und w im Ausdruck

$$dQ = c d\Theta + l dw$$

zurückgeführt, wobei nach (22):

$$l = A\Theta \frac{\partial p'}{\partial \Theta}, \qquad \frac{\partial c}{\partial w} = A\Theta \frac{\partial^2 p'}{\partial \Theta^2} \tag{47}$$

und die Lösungswärme ergiebt sich gleich

$$r = l \frac{\partial w}{\partial m_1}, \tag{48}$$

wobei m_1 die Menge des in der Flüssigkeit aufgelösten Gases bezeichnet. Der Differentialcoefficient $\partial p'/\partial \Theta$ lässt sich aus der Gleichung

$$(\alpha v_1 + v_2 + w) p' = R' \Theta \tag{49}$$

berechnen, indem man berücksichtigt, dass

$$\frac{v_1}{\sigma} + \frac{v_2}{s} = M, \quad v_1 + v_2 = v, \tag{50}$$

wobei M und v im voraus gegebene unveränderliche Grössen bezeichnen. Man erhält auf diese Weise:

1) Die Annahme der erwähnten Unabhängigkeit hat keine wesentliche Bedeutung für die nachfolgenden Betrachtungen, vereinfacht aber bedeutend die Rechnung.

Digitized by Google

$$(51) \qquad \alpha \frac{M s - v}{s - \sigma} \sigma + \frac{v - M\sigma}{s - \sigma} s + w = \frac{R' \Theta}{p'},$$

woraus folgt, indem man die Aenderung von σ vernachlässigt:

$$(52) \qquad \frac{R' \Theta}{p'^2} \frac{\partial p'}{\partial \Theta} = \frac{R'}{p'} + \frac{(v - M\sigma)(1 - \alpha)}{(s - \sigma)^2} \sigma \frac{\partial s}{\partial \Theta},$$

oder, indem man die linke Seite von (51) mit V bezeichnet:

$$(53) \qquad \frac{\partial p'}{\partial \Theta} = \frac{R'}{V} + \frac{R' \Theta}{V^2} \frac{(v - M\sigma)(1 - \alpha)}{(s - \sigma)^2} \sigma \frac{\partial s}{\partial \Theta}$$

und somit ist $\partial p'/\partial \Theta$ als Function von Θ, w, s und $\partial s/\partial \Theta$ dargestellt. Was nun die Grösse s betrifft, so unterscheidet sich dieselbe von der Grösse s_0 des specifischen Volumens, welches dem Dampfe reiner Flüssigkeit bei derselben Temperatur eigen ist, weil, infolge des an der Trennungsoberfläche zustandekommenden und in der Flüssigkeit nach innen gerichteten Druckes $p'(1 - \alpha)$, die Spannkraft des Dampfes von p_0 bis auf p vergrössert, dagegen das specifische Volumen von s_0 bis auf s verkleinert wird. Es bleibt aber dabei

$$(54) \qquad p s = p_0 s_0 = R \Theta.$$

Die Beziehung zwischen p und p_0 wird durch die Formel (6) gegeben, wobei $\eta = p'(1 - \alpha)$ zu setzen und die Grösse von $1/k$ zu vernachlässigen ist. Man hat nämlich:

$$(55) \qquad \frac{R \Theta}{\sigma} \log \frac{p}{p_0} - (p - p_0) = p'(1 - \alpha),$$

oder auch nach (54):

$$(56) \qquad \frac{R \Theta}{\sigma} \log \frac{s_0}{s} - \frac{R \Theta}{s_0 s} (s_0 - s) = p'(1 - \alpha),$$

woraus folgt:

$$(56) \quad \frac{\partial p'}{\partial \Theta}(1 - \alpha) = \frac{p'}{\Theta}(1 - \alpha) + R\Theta \left(\frac{s_0 - \sigma}{s_0^2 \Theta} \frac{\partial s_0}{\partial \Theta} - \frac{s - \sigma}{s^2 \sigma} \frac{\partial s}{\partial \Theta} \right).$$

Eliminirt man $\partial s/\partial \Theta$ aus den beiden Gleichungen (57) und (52), so erhält man:

$$(58) \quad \begin{cases} \frac{\partial p'}{\partial \Theta} \left(R\Theta \frac{s - \sigma}{s^2 \sigma} + (1 - \alpha)^2 \frac{p'^2}{R' \Theta} \frac{v - M\sigma}{(s - \sigma)^2} \sigma \right) \\ = R p' \frac{s - \sigma}{s^2 \sigma} + \frac{p'^3}{R' \Theta^2} (1 - \alpha)^2 \frac{v - M\sigma}{(s - \sigma)^2} \sigma \\ + \frac{R p'^2}{R'} (1 - \alpha) \frac{v - M\sigma}{(s - \sigma) s_0^2} \frac{\partial s_0}{\partial \Theta}, \end{cases}$$

Digitized by Google

woraus noch die Grösse s mittels der transcendenten Gleichung (56) zu eliminiren ist.

Was nun die Berechnung von $\partial w / \partial m_1$ betrifft, so kann dieselbe auf folgende Weise zu Stande gebracht werden. Bezeichnet man mit M' die Gasmenge im Raume $v_1 + v_2 + w$, mit m_1 und mit m_2 dieselben in den Räumen v_1 und v_2 und berücksichtigt man, dass die Gasdichtigkeiten in v_2 und w einander gleich bleiben, so findet man:

$$w = [M' - (m_1 + m_2)] \frac{v_2}{m_2}, \tag{59}$$

oder da

$$\frac{v_2}{m_2} = \frac{v - v_2}{m_1} \alpha,$$

so folgt

$$w = \frac{M'(v - v_2)\alpha}{m_1} - \alpha v - v_2 (1 - \alpha) \tag{60}$$

und

$$\frac{\partial w}{\partial m_1} = - \frac{M'(v - v_2)\alpha}{m_1^2} - \left[\frac{\alpha M'}{m_1} + 1 - \alpha \right] \frac{\partial v_2}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial m_1}, \tag{61}$$

wobei

$$m_1 = \frac{v_1 p' M'}{R' \Theta} = \frac{M s - v}{s - \sigma} \sigma \frac{p' M'}{R' \Theta}, \tag{62}$$

$$v_2 = \frac{v - M\sigma}{s - \sigma} \sigma, \quad \frac{\partial v_2}{\partial w} = - \frac{v - M\sigma}{(s - \sigma)^2} \frac{\partial s}{\partial w}, \quad \frac{\partial s}{\partial w} = \frac{\partial s}{\partial p'} \frac{\partial p'}{\partial w}, \tag{63}$$

und nach (56) und (57):

$$\frac{\partial s}{\partial p'} = - \frac{s}{p} \frac{\sigma}{s - \sigma} (1 - \alpha) = \frac{s^2}{R \Theta} \frac{\sigma}{s - \sigma} (1 - \alpha). \tag{64}$$

$$\frac{R' \Theta}{p'^2} \frac{\partial p'}{\partial \Theta} = (1 - \alpha) \frac{\sigma (v - M\sigma)}{(s - \sigma)^2} \frac{\partial s}{\partial w} - 1. \tag{65}$$

Die Elimination von p' aus den Gleichungen (62) bis (65) geschieht mit Hülfe der Gleichung (51) und die von s mit Hülfe der Gleichung (56).

Die Rechnung lässt sich bedeutend für den Fall vereinfachen, wo die Grösse von σ sehr klein gegen s_0 ist und somit s_0/s sich sehr wenig von Eins unterscheidet. Dann kann man der Gleichung (56) folgende Gestalt geben:

$$R \Theta \frac{s_0 - s}{s_0 s} = \frac{\sigma}{s_0 - \sigma} p' (1 - \alpha) = \frac{\sigma}{s_0} p' (1 - \alpha), \tag{66}$$

woraus folgt:

Digitized by Google

$$s = s_0 \left[1 - \frac{p'}{R' \Theta} \sigma (1 - \alpha) \right], \tag{67}$$

$$\frac{\partial s}{\partial \Theta} = \frac{\partial s_0}{\partial \Theta} \left[1 - \frac{p'}{R' \Theta} \sigma (1 - \alpha) \right]. \tag{68}$$

indem man nur die Grössen erster Ordnung beibehält. Führt man die Werthe (67) und (68) in die Gleichung (53) ein, so ersieht man leicht, dass man im zweiten Glied der rechten Seite derselben nur einfach s_0 statt s und $\partial s_0/\partial \Theta$ statt $\partial s/\partial \Theta$ zu schreiben hat; in das erste Glied ist dagegen statt s der Ausdruck (67) zu setzen. Auf dieselbe Weise geht die Gleichung (61) in die folgende über:

$$\frac{\partial w}{\partial m_1} = - \frac{M' \alpha r_1}{r_1^2 \left(\frac{p' M'}{R' \Theta} \right)^2} = - \frac{\alpha V^2}{M' r_1}, \tag{70}$$

wobei noch s aus der Gleichung (67) in V und v_1 einzusetzen ist. Schliesslich erhält man:

$$r = - \frac{A R' \Theta \alpha}{M'} \left[\frac{(V s - \sigma)}{(M s - v) \sigma} = \frac{(v - M \sigma)(1 - \alpha) \partial s_0}{(M s - v)(s - \sigma) \partial \Theta} \right]. \tag{71}$$

V. Das Gesetz von Babo und die damit verbundenen Beziehungen.

Vernachlässigt man die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit und setzt man $k = \infty$ in der Formel (6), so erhält man:

$$p_0 s_0 \log \frac{p}{p_0} - \sigma (p - p_0) = \sigma q, \tag{72}$$

woraus man ersieht, dass $\log p/p_0$ eine Grösse von derselben Ordnung sein muss, wie σ/s_0, falls nur $p + q$ nicht zu gross gegen p_0 ausfällt. Daraus schliesst man, dass wenn σ/s_0 klein genug ist, dann p/p_0 sehr wenig von Eins sich unterscheiden kann; infolge dessen kann man die Formel (72) durch eine angenäherte ersetzen:

$$p = p_0 + q \frac{\sigma}{s - \sigma}, \tag{73}$$

wobei q positiv zu nehmen ist, wenn der Oberflächendruck in der Flüssigkeit nach innen gerichtet ist. Im Falle der Lösungen ist der Druck q durch einen von der Flüssigkeit nach aussen

Digitized by Google

gerichteten osmotischen Druck gegeben; ausserdem findet dabei die Beziehung:

$$q\,\sigma = \mu\,R''\,\Theta \tag{74}$$

statt, wobei μ die Menge des gelösten Stoffs in einer Masseneinheit des Lösungsmittels bezeichnet. Deshalb geht die Formel (73) in die folgende über:

$$p = p_0 - \frac{\mu\,R''\,\Theta}{s_0 - \sigma} = p_0 - \frac{\mu\,R''\,\Theta}{s_0}, \tag{75}$$

Da nun andererseits:

$$p\,s = p_0\,s_0 = R\,\Theta,$$

so erhält man schliesslich

$$p = p_0\left(1 - \frac{\mu\,R''}{R}\right), \tag{76}$$

woraus folgt, dass p/p_0 von der Temperatur unabhängig bleibt.

Die erwähnte Eigenschaft des Quotienten p/p_0 ist zuerst von Babo auf experimentellem Wege gefunden.[1]) Mit derselben Eigenschaft steht ein anderer angenäherter Satz in Verbindung, welcher sich auf die Dichtigkeit des Lösungsmittels und auf die Dampfspannung über der Lösung bezieht. Um zum erwähnten Satz zu kommen, betrachten wir den nachfolgenden isothermischen Kreisprocess.

1. Eine Quantität dm von einem Lösungsmittel, dessen specifisches Volumen σ_0 ist, tritt in eine Lösung hinein, worin das specifische Volumen desselben Lösungsmittels einen anderen Werth σ hat. Die innere Energie des betrachteten thermodynamischen Systems ändert sich dabei um dU_1, sodass

$$dU_1 = \frac{dQ_1}{A} - dL_1. \tag{77}$$

Man ersieht aber aus (43), dass

$$dQ_1 = A\Theta\left(\frac{\partial q}{\partial \Theta} - p_0\beta\zeta\right)\sigma_0\,dm = A(q - \Theta p_0\beta\zeta)\,\sigma\,dm, \tag{78}$$

weil

$$q\,v = R_1\,\Theta.$$

Da aber nach (30) und (42) annähernd

$$dL_1 = q\,dv = q\,\sigma_0\,dm, \tag{79}$$

so erhält man schliesslich

$$dU_1 = -p_0\Theta\beta\zeta\sigma_0\,dm. \tag{80}$$

1) Kirchhoff's Gesammelte Abhandlg. II, p. 476. 1882.

Digitized by Google

2. Aus der Lösung wird dieselbe Quantität dm von Dampf, unter dem Druck p und beim specifischen Volumen s, gebildet. Dabei ändert sich die Energie um

$$dU_2 = \Theta \frac{\partial p}{\partial \Theta}(s-\sigma)\,dm - (s-\sigma)\,p\,dm. \tag{81}$$

3. Die Einwirkung des osmotischen Druckes wird mittels einer undurchdringlichen Membran beseitigt, und eine Menge dm des Dampfes wird durch Zusammendrücken von der Spannung p auf die dem reinen Lösungsmittel entsprechende Spannung p_0 und auf das specifische Volumen s_0 herabgeführt. Nimmt man an, dass das isothermische Zusammendrücken des Dampfes nach dem Mariotte'schen Gesetz von statten geht, so muss dabei die Energieänderung

$$dU_3 = 0 \tag{82}$$

sein.

4. Die erhaltene Dampfmenge dm wird in reine Flüssigkeit vom specifischen Volumen σ_0 unter dem Druck p_0 verwandelt. Dabei ist

$$dU_4 = -\Theta \frac{\partial p_0}{\partial \Theta}(s_0-\sigma_0) + p_0(s_0-\sigma_0)\,dm, \tag{83}$$

und das System ist in seinen anfänglichen Zustand zurückgekommen. Da aber

$$dU_1 + dU_2 + dU_3 + dU_4 = 0$$

sein muss, so erhält man:

$$\begin{aligned} \Big\{ dU_1 &+ \left[\frac{\partial p}{\partial \Theta}(s-\sigma) - \frac{\partial p_0}{\partial \Theta}(s_0-\sigma_0)\right] dm \\ &+ \left[p_0(s_0-\sigma_0) - p(s-\sigma)\right] dm = 0. \end{aligned} \tag{84}$$

Findet aber das Gesetz von Babo statt, so ist

$$\frac{\partial}{\partial \Theta}\left(\frac{p}{p_0}\right) = 0, \quad \text{oder} \quad \frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial \Theta} = \frac{1}{p_0}\frac{\partial p_0}{\partial \Theta}, \quad \text{oder} \quad s\frac{\partial p}{\partial \Theta} = s_0\frac{\partial p_0}{\partial \Theta},$$

und die Gleichung (84) nimmt deshalb und nach (80) folgende Form an:

$$(p\sigma - p_0\sigma_0)\left(\frac{\Theta}{p_0}\frac{\partial p_0}{\partial \Theta} - 1\right) = p_0\Theta\beta\zeta\sigma_0, \tag{85}$$

woraus folgt, dass, wenn die Verdünnung ohne Aenderung der inneren Energie zu Stande kommt, d. h. wenn $dU_1 = 0$, oder

Digitized by Google

wenn man das Product $p_0 \Theta \sigma_0 \beta \zeta$, wegen der Kleinheit von β und ζ, vernachlässigen darf,

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\sigma_0}{\sigma} = \frac{s_0}{s} \tag{86}$$

sein muss, weil der Ausdruck

$$\frac{\Theta}{p_0} \frac{\partial p_0}{\partial \Theta} - 1$$

bekanntlich nicht gleich Null werden kann.

Die Zulässigkeit der Beziehung (86) wurde vor kurzem von Hrn. Michajlenko durch Vergleichung mit experimentell gefundenen Zahlenwerthen bestätigt, worüber der genannte Forscher auf der X. Versammlung der russischen Naturforscher berichtete.

Kiew, October 1898.

(Eingegangen 20. November 1898.)

Digitized by Google

3. *Ueber Polarisation und Hysteresis in dielektrischen Medien; von W. Schaufelberger.*

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation der Universität Zürich.)

I. Literaturangaben und Princip der Messmethode.

Nachdem durch verschiedene Beobachter constatirt war, dass Condensatoren, die mit wechselnder Spannung geladen wurden, sich erwärmen, und diese Erscheinung mit Rücksicht auf ihre Analogie mit der Hysteresis im Eisen als dielektrische Hysteresis bezeichnet wurde, unternahm ich es, veranlasst durch meinen hochverehrten Lehrer, Hrn. H. F. Weber, reines Paraffin sowie Hartgummi auf ihre Hysteresiseigenschaften zu untersuchen.

Die einschlägige Literatur betreffend, verweise ich auf die Arbeiten der Herren Kleiner[1]), Arnò[2]), H. F. Weber[3]), Lombardi[4]), Quincke[5]) u. a. Indem ich die Versuche von Hrn. Quincke hier anführe, gebe ich meiner Ansicht Ausdruck, dass die Ursache der von ihm beobachteten Erscheinungen, wenn nicht ganz, so doch theilweise in der Hysteresiseigenschaft der dielektrischen Medien begründet liegt.[6])

Statt den Arbeitsverlust durch Hysteresis in Form von Wärme messend zu verfolgen, wandte ich eine Methode an, die erlaubte, diesen Verlust als Arbeit, in Form eines logarithmischen Decrementes, zu bestimmen.

Um das Gewünschte zu erreichen, hängte ich ein längliches Rotationsellipsoid aus Hartgummi bifilar und mit seiner Rotationsaxe senkrecht zwischen die vertical gestellten Platten eines Kohlrausch'schen Condensators. Die Entfernung der

1) A. Kleiner, Wied. Ann. **50.** p. 138. 1893.

2) R. Arnò, Rendic. R. Acc. dei Lincei (5) **3.** 1. Sem. p. 585 bis 589; (5) **5.** 1. Sem. p. 262—264.

3) H. F. Weber, Sitzungsber. d. Schweiz. Naturf. Gesellsch. 1896.

4) L. Lombardi, Estratto dall Elettrisista **5.** Nr. 10.

5) G. Quincke, Wied. Ann. **62.** p. 67. 1897.

6) W. Schaufelberger, Wied. Ann. **62.** p. 635. 1897.

Digitized by Google

Platten betrug einige Centimeter. Das System trug einen Galvanometerspiegel, der erlaubte, seine Drehbewegungen mittels Fernrohr und Scala zu verfolgen. Schon die ersten Versuche zeigten eine beträchtlich grössere Dämpfung der Schwingungen des Systems bei geladenem, als bei ungeladenem Zustande der Condensatorplatten.

Es ist dies nicht anders aufzufassen, als dass ein gewisser Arbeitsaufwand nöthig ist, um die Polarisationsrichtung im Dielektricum stetig zu ändern und der äusseren Kraftrichtung anzupassen, und dass infolge dessen die feststehenden elektrisch geladenen Platten ein Drehmoment auf den elektrisch polarisirten Cylinder ausüben, das die Dämpfung seiner Bewegung vergrössert.

Diese Untersuchungsmethode scheint mir deshalb berechtigt und mit gewissen Vorzügen vor den meisten anderen zur Zeit bekannten Messungsarten ausgerüstet zu sein, weil sie erlaubt alle Grössen die in Betracht fallen, absolut zu messen, sowie die Erscheinungen theoretisch zu verfolgen.

II. Ergebnisse der Vorversuche.

Diese zeigten:

1. dass die Feuchtigkeitsschwankungen der Luft den Gang der Versuche sehr stark beeinflussen;

2. dass das Laden des Condensators nicht nur die Dämpfung der Schwingungen vergrössert, sondern auch die Dauer der Schwingungen verkleinert.

Um den Einfluss der Feuchtigkeit zu beseitigen, wurde der Condensator, der aus Spiegelglasplatten von 44 cm Höhe und 40 cm Breite bestand, die mit Stanniol belegt waren, durch einen Cartonkasten mit seitlichen Glasfenstern vollständig eingeschlossen. In diesem Kasten wurde die Luft durch Phosphorsäureanhydrid möglichst vollkommen getrocknet.

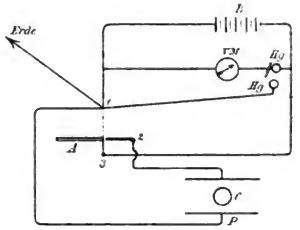
Die zweite Beobachtung, die Verkleinerung der Schwingungsdauer, musste als durch kleine elektrostatische Ladungen verursacht angesehen werden, die auf dem Wege der Leitung auf beide Ellipsoidhälften gelangten. Diese Verkürzung der Schwingungsdauer nahm auch ab bei grösserer Trockenheit des Raumes, während die Dämpfung sich durch Austrocknen sehr stark vermehrte.

Digitized by Google

III. Anordnung und Apparate.

Für die Hauptversuche diente die Zusammenstellung, wie sie die Figur darstellt.

Hier bedeutet B die Batterie, die aus 2500 kleinen Accumulatoren bestand, und die alle oder in jedem beliebigen Bruchtheil verwendet werden konnten. VM ist ein electrostatisches Voltmeter von Lord Kelvin, Hg sind Quecksilbernäpfe und A ist eine Wippe, aus einer Paraffinplatte hergestellt; sie gestattete den Condensator P, der das Ellipsoid C einschliesst, abwechslungsweise zu laden und in sich zu schliessen. Durch Umlegen konnte die Verbindung 1 und 2 oder 2 und 3 hergestellt werden.



Damit das System ohne den Kasten zu öffnen in Schwingungen versetzt werden konnte, besass es ausserhalb des Condensatorfeldes einen ganz kleinen permanenten Magneten, der mit einem grossen Magneten vom Sitz beim Fernrohr aus beeinflusst werden konnte. In Bezug auf weitere Details muss auf die Originalabhandlung hingewiesen werden.

IV. Theorie der Versuchsmethode.

Hier erkennt man, dass mittels der Maxwell-Hertz'schen Theorie, wo die dielektrische Polarisation als lediglich nur von der momentan vorhandenen elektrischen Kraft abhängig angenommen wird, die Dämpfungserscheinung gerade ebensowenig erklärt werden kann, als die Erscheinungen des permanenten Magnetismus und der Dispersion, die Hertz als ausserhalb des Rahmens dieser Theorie liegend bezeichnet.

Man ist deshalb genöthigt, von einer fundamentalen Formel dieser Theorie:

(1) $$J = D\,h$$

abzugehen. Hier bedeutet J die Polarisation, D die dielektrische Constante und h die elektrische Kraft. Diese Formel

Digitized by Google

würde nämlich verlangen, dass auch bei einer Drehung des Ellipsoids die Polarisationsrichtung immer senkrecht zu den Platten des Condensators bleibt, was wegen der Existenz von Hysteresis bei dielektrischen Medien nicht sein kann. Ueber die Art des Zurückbleibens muss eine Hypothese gemacht werden. Die Hysteresis im Eisen konnte durch die Annahme rechnerisch verfolgt werden, dass das magnetische Moment nicht immer der momentan wirkenden Kraft entspricht, sondern der Kraft, wie sie vor einer kleinen Zeit τ gewirkt hatte. Es war deshalb zu erwarten, dass die Einführung derselben Hypothese für dielektrische Medien auch befriedigende Resultate liefern werde.

Bezeichnet unter dieser Annahme u den Ablenkungswinkel des aufgehängten Systems von seiner Gleichgewichtslage, v den Winkel, um den sich die Polarisation des Ellipsoids von ihrer Anfangsrichtung, diese als im Ellipsoid fest gedacht, gedreht hat; also $u - v$ die Abweichung der Polarisationsrichtung von der Richtung normal zu den Condensatorplatten; weiter Q das Trägheitsmoment des aufgehängten Systems, L und T Constanten der Luft- und Torsionsreibung, D und C Directionskraft der Aufhängung und Maass für die durch Leitung auf das Ellipsoid gelangten elektrischen Massen, H eine Grösse, die mit der dielektrischen Polarisation im einfachen Zusammenhang steht, t die Zeit, so ergeben sich für die Bewegung des Systems bei geladenen Condensatorplatten die folgenden Differentialgleichungen:

$$(4) \qquad \frac{d^2u}{dt^2} + \frac{L+T}{Q}\frac{du}{dt} + \frac{D+C}{Q}u + \frac{H}{Q}(u - v) = 0$$

$$(5) \qquad (v)_t = (1 - \varkappa L)(u)_{t-\tau} + \varkappa L (v)_{t-\tau}.$$

L ist gegeben durch die Form des Ellipsoids; zwischen der Elektrisirungszahl $\varkappa$ und der dielektrischen Constanten D besteht die Beziehung:

$$(6) \qquad D = 1 + 4\pi\varkappa.$$

Bedeutet dann V das Volumen des Ellipsoids, H die Kraft des homogenen, vom Condensator erzeugten Feldes, wenn man sich das Ellipsoid wegdenkt, so ergiebt sich bei der Auflösung der Gleichungen

$$(7) \qquad \tau = \frac{2 \times 2{,}303\, Q}{\varkappa V H^2}\left(\frac{\lambda}{T} - \frac{\lambda_0}{T_0}\right).$$

Digitized by Google

wobei λ, T, λ_0, T_0 Decremente und Schwingungsdauern des Systems für geladenen und ungeladenen Zustand des Condensators bedeuten.

Die Dielektricitätsconstanten und damit die Grössen $\varkappa$ wurden an den Ellipsoiden selbst bestimmt nach einer zuerst von Graetz und Fomm[1]) und fast gleichzeitig und unabhängig von ihnen von Lombardi[2]) angegebenen Methode.

An der Hand der über den zeitlichen Verlauf der Polarisation gemachten Annahme lässt sich die Energie herausrechnen die während einer ganzen Schwingung durch Hysteresis verzehrt wird. Man findet dafür:

$$E = V . \varkappa . h^2 . 2\pi^2 \frac{\tau}{T} . \tag{8}$$

Aus dieser Formel folgt nicht, dass der Energieverbrauch pro Schwingung proportional ist dem Quadrat der Kraft des Feldes, dies ist erst der Fall, wenn die Versuche für die Grösse τ / T einen constanten Werth liefern.

Durch Vergleich dieser Energie mit derjenigen, die nach der Maxwell-Hertz'schen Theorie erforderlich ist, um eine bestimmte Polarisation zu erzeugen, ergiebt sich der Nutzeffect, den die Substanz bei dieser Art des Umpolarisirens besitzt, als:

$$N = 1 - \frac{D-1}{D} 2\pi^2 \frac{\tau}{T} . \tag{8a}$$

V. Die Versuche.

Die Versuche wurden ausgeführt an Ellipsoiden aus Hartgummi und Paraffin. Von Schwefel, der anfänglich auch in Aussicht genommen ward, musste wieder Abstand genommen werden, wegen der ausserordentlichen Brüchigkeit, die ihm im ganz reinen Zustande anhaftet.

Daten des Hartgummiellipsoides (in cm, g, sec).

Grosse Halbaxe $c = 4$ cm
Kleine „ $a = 1{,}5$ cm.

Die Abweichungen von diesen runden Maassen waren so klein, dass sie ausser Betracht fallen, überhaupt war die geometrische Form sehr vollkommen.

1) L. Graetz u. L. Fomm, Wied. Ann. **53.** p. 85. 1894.
2) L. Lombardi, Inaug.-Diss., Zürich 1895.

Digitized by Google

Masse des Ellipsoides	46,77 g
„ „ Magnetchens . . .	0,06 „
„ „ Spiegels mit Halter	0,53 „
„ „ Glasfadens . . .	0,85 „
Masse des aufgehängten Systems	48,21 g

Trägheitsmoment des Ellipsoides, bezogen auf die Rotationsaxe

$$42{,}09;$$

Trägheitsmoment des aufgehängten Systems

$$Q = 42{,}41;$$

Volumen des Ellipsoides

$$V = \frac{4}{3}\pi a^2 c = 37{,}7 \text{ cm}^3.$$

Auf die Bestimmung der dielektrischen Constanten kann hier nicht eingegangen werden, ich führe hier nur die Resultate an.

$$\varkappa = 0{,}2336, \quad D = 3{,}936.$$

Daten des Paraffinellipsoides (in g, cm, sec).

Grosse Halbaxe $c = 4{,}00$ cm
Kleine „ $a = 1{,}50$ „

Masse des Ellipsoides	32,60 g
„ „ Magnetchens . . .	0,06 „
„ „ Spiegels mit Halter .	0,53 „
„ „ Glasfadens	0,85 „
Masse des aufgehängten Systems	34,04 g

Trägheitsmoment des Ellipsoides, bezogen auf die Rotationsaxe

$$29{,}34;$$

Trägheitsmoment des aufgehängten Systems

$$Q = 29{,}66$$

Volumen und L sind gleich, wie beim Hartgummiellipsoid.

$$\varkappa = 0{,}1089, \quad D = 2{,}368.$$

Der Plattenabstand ergab sich aus den Abmessungen an den vier Eckpunkten und Seitenmitten als

$$\delta = 3{,}87 \text{ cm}.$$

Die Distanz Spiegel-Scala war für alle folgenden Messungen 2000 mm.

Digitized by Google

Messung der Polarisationsverzögerung.

Diese Messungen wurden in folgender Reihenfolge ausgeführt: Es wurde zuerst der Condensator geladen, dann die ladende Spannung gemessen und mittels des permanenten Magneten vom Sitz beim Fernrohr aus die Schwingungen erregt. Der Magnet wurde, nachdem dies geschehen, immer wieder in eine genau vorgezeichnete Lage gebracht, um eine Variation der Ruhelage zu vermeiden. Es wurde vermieden, erheblich grössere Schwingungen anzuregen, als für die Beobachtungen gebraucht wurden. Die Ruhelage, 600 Scalentheile an der Scala, war durch einen schwarzen Index markirt, und sobald die Ausschläge unter einen gewissen Werth gesunken waren, sodass gesetzt werden durfte

$$\sin u = u, \quad \cos u = 1, \quad (u < 3^0),$$

wurde in folgender Weise mit der Ablesung begonnen:

Es wurde der Zeitpunkt des Durchganges durch die Gleichgewichtslage notirt, die Zehntelsecunden wurden geschätzt, von der folgenden Schwingung die Umkehrstellen in den grossen und kleinen Zahlen der Scala abgelesen und notirt. Genau dasselbe wurde bei jeder zehnten Schwingung ausgeführt, sodass also zwischen jedem Zeitpunkt, der notirt war, und zwischen jedem Bogen, der aus den Umkehrstellen berechnet werden konnte, 10 ganze Schwingungen lagen. Für die grösseren Dämpfungen, wie sie bei höheren Spannungen beim Hartgummiellipsoid vorkamen, war es nothwendig, nach je 5, statt 10 Schwingungen eine Beobachtung zu machen, was mit einiger Uebung auch möglich wurde.

Um nun in erster Linie zu zeigen, von welch eminentem Einfluss die Feuchtigkeit auf die Versuche ist, greife ich zurück auf die ersten Versuche, die mit dem Hartgummiellipsoid angestellt wurden. Als das Ganze eingerichtet war und Phosphorsäureanhydrid im Kasten sich befand, zeigte sich, dass dieses Anhydrid in kurzer Zeit viel Wasser anzog und zerfloss, einmal, weil damals die Oeffnung, die die Aufhängedrähte durchliess, noch nicht auf ihr Minimum verkleinert war, zum anderen, weil der Kasten aus Pappdeckel noch neu, feucht und noch nicht durch Lackiren gedichtet war. Es ist deshalb ver-

Digitized by Google

ständlich, dass unter diesen Umständen die Trockenheit im Innern bei weitem keine befriedigende war. Versuche, die unter diesen Verhältnissen ausgeführt wurden, ergaben für Dämpfung und Schwingungsdauer beispielsweise:

1. $P = 0$ (ungeladen) $\lambda_0 = 0{,}001964$, $T_0 = 6{,}0276''$
2. $P = 1445$ V. I. Reihe $\lambda = 0{,}01223$, $T = 5{,}3334$
II. „ $\lambda = 0{,}01202$, $T = 5{,}3274$
III. „ $\lambda = 0{,}01369$, $T = 5{,}3374$
Im Mittel $\lambda = 0{,}01265$, $T = 5{,}3327$,

daraus ergiebt sich

$$\tau = 0{,}02930''.$$

Später, als der Kasten durch mehrfaches Einsetzen von neuem Anhydrid ausgetrocknet, sowie durch öfteres Lackiren gedichtet war, und als die Oeffnung für die Aufhängedrähte möglichst verkleinert wurde, und statt eines Napfes mit Anhydrid deren sechs etagenförmig auf beiden Seiten des Kastens angebracht wurden, blieb das Anhydrid wochenlang, ohne zu zerfliessen und zeigte nach dieser Zeit nur kleine geballte Tropfen von Phosphorsäure. Unter solchen Verhältnissen wurden dann auch alle weiteren Versuche ausgeführt. Ich will ein Ergebniss zum Vergleich mit dem vorigen herausgreifen:

1. $P = 0$ (ungeladen) $\lambda_0 = 0{,}002875$ $T = 5{,}779''$
2. $P = 1240$ V. $\lambda = 0{,}06858$ $T = 5{,}470$.

Daraus ergiebt sich

$$\tau = 0{,}2341'',$$

also ein etwa neunmal grösserer Werth. Man erkennt daraus, dass die grösste Sorgfalt darauf zu verwenden ist, einen recht trockenen Raum zu erhalten. Es ist dies dann auch beachtet worden, und die später erhaltenen Resultate, die bei möglichst vollkommener Trockenheit erzielt wurden, haben gezeigt, dass alle früheren zu kleine Werthe lieferten und infolge dessen unbrauchbar sind.

Die oben angeführten Versuche zeigen die früher angegebene Thatsache, dass die Beeinflussung der Schwingungsdauer mit erhöhter Trockenheit abnimmt, indem im ersten Fall die Schwingungsdauer sich um 13 Proc. verkleinerte, bei trockenem Raum und ähnlich hohem Potential nur noch um 5,6 Proc.

Digitized by Google

Dass wirklich solche Ladungen die Ursache für die Verkleinerung der Schwingungsdauer sind, folgt auch aus der Thatsache, dass einmal das Hartgummiellipsoid von der einen Platte angezogen wurde, bis es mit ihr in Berührung kam; es glich dann seine Ladung aus, wurde gleich geladen, abgestossen und von der anderen Platte angezogen etc. Es ist dabei noch von Interesse die Veränderung der Schwingungsdauer in jener Reihe. Ich lasse sie folgen. Die gleichzeitig beobachteten

ΔP	T	ΔP	T
1790 V.	5,572″	317 V.	5,784
1580	5,610	620	5,750
1260	5,661	925	5,700
940	5,700	1230	5,606
623	5,756	1535	5,48
318	5,786	1750	Berührung
0	5,806		

Dämpfungen haben kein Interesse, weil die Trockenheit noch keine genügende war. Die Versuche wurden in der angeführten Reihenfolge ausgeführt.

Wie man erkennt, kommt in der zweiten Hälfte der Reihe einem ähnlich grossen Potential immer eine kleinere Schwingungsdauer zu, und bei der Spannung 1750 V. erfolgt die Anziehung. Diese Anziehung muss von überschüssigen, nicht durch Polarisation entstandenen Ladungen herrühren, denn das Feld ist homogen. Weil bei derselben Spannung zu Anfang keine Anziehung erfolgte, so musste dort die elektrische Ladung des Ellipsoides eine kleinere gewesen sein, und damit steht in bester Harmonie die zu Anfang beobachtete grössere Schwingungsdauer. Man kann also jetzt aus dem Gang der Schwingungsdauer erkennen, wie allmählich die überschüssige Ladung auf dem Ellipsoide wächst, insbesondere dann, wenn hohe Potentiale verwendet werden. Bei den späteren Reihen, wo die Trockenheit eine vollkommene war, zeigte sich diese Erscheinung nicht mehr.

Paraffinellipsoid.

1. Versuchreihe.

Distanz: Spiegel-Scala = 2000 mm. Zwischen je zwei Beobachtungen liegen zehn ganze Schwingungen.

Digitized by Google

Condensator ungeladen. Ruhelage 600.

Logarith. Decremente für 100 Schwingungen	Zeit für 100 Schwingungen
0,2562	10′ – 31,7″
0,2569	10 – 31,7
0,2570	10 – 31,7
0,2568	10 – 31,5
0,2556	10 – 31,6
0,2578	10 – 31,6
0,2511	10 – 31,6
0,2510	10 – 31,4
0,2477	10 – 31,9
0,2395	10 – 31,5
0,2392	10 – 31,7
0,2394	10 – 31,6
Mittel 0,25068	Mittel 10′ – 31,625″

und daraus:

$$\lambda_0 = 0{,}0025068, \quad T_0 = 5{,}6837''.$$

I.

Ladendes Potential: $\Delta P = 532$ V. Ruhelage 600.
10 Schwingungen zwischen jeder Beobachtung.

Logarith. Decremente für 100 Schwingungen	Zeit für 100 Schwingungen
0,2895	10′ – 34,3″
0,2930	10 – 34,5
0,2922	10 – 34,6
0,2914	10 – 34,8
0,2870	10 – 34,6
0,2866	10 – 35,0
0,2852	10 – 34,8
0,2989	10 – 35,2
0,3083	10 – 35,1
0,3079	10 – 35,2
0,3069	10 – 35,4
0,3065	10 – 35,4
Mittel 0,29612	Mittel 10′ – 34,9″

daraus:

$$\lambda = 0{,}002961, \quad T = 5{,}651''.$$

Digitized by Google

II.

$\left.\begin{matrix} \Delta P = 531 \text{ V.} \\ + 528 \end{matrix}\right\} = 1059 \text{ V.}$ Ruhelage 600.

10 Schwingungen zwischen jeder Beobachtung.

Logarith. Decremente für 80 Schwingungen	Zeit für 80 Schwingungen
0,3124	= 7′ + 24,8″
0,3124	= 7 + 24,5
0,3120	= 7 + 24,5
0,3115	= 7 + 23,9
0,3141	= 7 + 23,8
0,3119	= 7 + 23,8
0,3135	= 7 + 23,2
0,3123	= 7 + 23,3
0,3129	= 7 + 23,0
Mittel 0,31333	Mittel 7′ + 23,93″

daraus:

$\lambda = 0{,}003916, \quad T = 5{,}549'', \quad \left.\begin{matrix} \Delta P = 531 \text{ V.} \\ + 528 \end{matrix}\right\} = 1059 \text{ V.}$

III.

$\left.\begin{matrix} \Delta P = 531 \text{ V.} \\ + 527 \\ + 527 \end{matrix}\right\} = 1582 \text{ V.}$ Ruhelage 600.

10 Schwingungen zwischen zwei Beobachtungen.

Logarith. Decremente für 60 Schwingungen	Zeit für 60 Schwingungen
0,3259	= 5′ + 22,2″
0,3250	= 5 + 21,6
0,3248	= 5 + 21,4
0,3246	= 5 + 21,0
0,3244	= 5 + 20,8
0,3226	= 5 + 20,8
0,3225	= 5 + 20,2
0,3229	= 5 + 19,9

daraus:

$\lambda = 0{,}005403, \quad T = 5{,}350'. \quad \left.\begin{matrix} \Delta P = 531 \text{ V.} \\ + 527 \\ + 527 \end{matrix}\right\} = 1585 \text{ V.}$

Digitized by Google

IV.

$$\left.\begin{array}{r} \Delta P = 531 \text{ V.} \\ + 527 \\ + 529 \\ + 526 \end{array}\right\} = 2113 \text{ V.} \quad \text{Ruhelage 600.}$$

10 Schwingungen zwischen zwei Beobachtungen.

Logarith. Decremente für 40 Schwingungen	Zeit für 40 Schwingungen
0,3498	4 + 12,1″
0,3502	4 + 11,8
0,3515	4 + 11,5
0,3503	4 + 11,4
0,3498	4 + 11,0
Mittel 0,35032	Mittel 4′ + 11,56″

daraus: $\lambda = 0{,}007006$, $T = 5{,}031''$, $\left.\begin{array}{r} \Delta P = 531 \text{ V.} \\ + 527 \\ + 529 \\ + 526 \end{array}\right\} = 2113 \text{ V.}$

Condensator ungeladen. Ruhelage 600.
Zwischen zwei Ablesungen liegen 10 Schwingungen.

Logarith. Decremente für 10 Schwingungen	Zeit für 100 Schwingungen
0,2541	10′ − 33,6″
0,2472	10 − 33,4
0,2549	10 − 33,5
0,2539	10 − 33,3
0,2481	10 − 33,3
0,2457	10 − 33,3
0,2394	10 − 33,5
0,2371	10 − 33,4
0,2364	10 − 33,4
0,2331	10 − 33,4
0,2330	10 − 33,4
0,2383	10 − 33,3
0,2372	10 − 33,4
0,2288	10 − 33,1
0,2312	10 − 33,4
Mittel 0,24102	Mittel 10′ − 33,38″

daraus: $\lambda = 0{,}0024102$, $T = 5{,}6662''$.

Digitized by Google

2. Versuchsreihe.

Diese Reihe ist in gleicher Weise durchgeführt worden, wie die erste. Ich führe hier nur noch die verwendeten Potentiale, die gefundenen logarithmischen Decremente und die Schwingungsdauern an.

Bei allen folgenden Reihen waren die Schwankungen der logarithmischen Decremente während eines Versuches kleiner als bei der ersten angeführten Reihe. Die Schwankungen der Schwingungsdauer bewegten sich in den gleichen engen Grenzen.

ΔP	λ	T
(ungel.) 0 V.	0,002563	5,6983″
2556	0,008867	4,67
2556	0,007910	4,52
2116	0,006552	5,076
1583	0,004942	5,190
1055	0,003735	5,351
528	0,0029167	5,530
(ungel.) 0	0,0025718	5,682

Diese zweite Reihe ist mit von Punkt zu Punkt abfallendem Potential ausgeführt worden, um einen eventuell vorhandenen Einfluss des früheren Polarisationszustandes auf nachher sich einstellende Polarisationen und Energieverluste nachzuweisen.

Hartgummiellipsoid.

1. Versuchsreihe.

In dieser Reihe wurde mit ansteigendem und abfallendem Potential gemessen, die Versuche wurden in der angeführten Reihenfolge ausgeführt.

1. Versuchsreihe.

ΔP	λ	T
1578 V.	0,12314	5,51 ″
1051	0,05614	5,620
526	0,01751	5,716
(ungel.) 0	0,002765	5,7554
525	0,01516	5,725
1048	0,05633	5,605
1573	0,1227	5,465

2. Versuchsreihe.

ΔP	λ	T
(ungel.) 0 V.	0,002875	5,779
413	0,009893	5,740
616	0,01884	5,696
816	0,03066	5,633
1028	0,04716	5,56
1240	0,06858	5,47

Digitized by Google

VI. Zusammenstellung der Resultate.

Die folgenden Tabellen zeigen die Zahlen, die sich an der Hand der vorausgeschickten Theorie aus den soeben angeführten Versuchsreihen herausrechnen lassen.

Es bedeutet wie früher H die Kraft des homogenen Feldes, τ die zeitliche Verspätung der Polarisation, N der Wirkungsgrad.

Der Uebersicht wegen sind in den Tabellen die Resultate in der Reihenfolge ansteigenden Potentials angeführt.

Paraffin, 1. Reihe (mit ansteigendem Potential ausgeführt).

ΔP in Volt	λ	T in sec	H	$\frac{\lambda}{T} - \frac{\lambda_0}{T_0}$	τ in sec	$\frac{\tau}{T}$	N
0	0,0025068	5,6837	—	—	—	—	—
532	0,002961	5,651	0,4582	0,0000907	(0,0144)	(0,00254)	(0,97100)
1059	0,003916	5,549	0,9122	0,0002724	0,0109	0,00196	0,97761
1585	0,005403	5,350	1,365	0,000577	0,0103	0,00192	0,97804
2113	0,007006	5,031	1,820	0,000960	0,0096	0,00192	0,97814
0	0,002402	5,6662	—	—	—	—	—
					Mittel	0,001935	0,97793

Paraffin, 2. Reihe (mit abfallendem Potential ausgeführt).

ΔP in Volt	λ	T in sec	H	$\frac{\lambda}{T} - \frac{\lambda_0}{T_0}$	τ in sec	$\frac{\tau}{T}$	N
0	0,002563	5,6983	—	—	—	—	—
528	0,0029167	5,530	0,4548	0,0000762	(0,0123)	(0,00222)	(0,97472)
1055	0,003735	5,351	0,9087	0,0002468	0,00995	0,00186	0,97880
1583	0,004942	5,190	1,363	0,0005010	0,00897	0,00173	0,98030
2116	0,006552	5,076	1,823	0,000840	0,00841	0,00166	0,98109
2656	0,007910	4,520	2,288	0,001299	0,00826	0,00183	0,97916
2656	0,008367	4,670	2,288	0,001341	0,00853	0,00183	0,97918
0	0,0025718	5,6820	—	—	—	—	—
					Mittel	0,001780	0,97970

Wie man aus diesen beiden Tabellen erkennt, hat der frühere Zustand des Systems nur einen Einfluss auf die Schwingungsdauer. Bei dem Vergleich der dritten Columnen aus den Tabellen sieht man, dass besonders bei niederen Potentialen die Schwingungsdauer grösser bleibt, wenn vorher

Digitized by Google

mit hohem Potential gearbeitet wurde. Man erkennt weiter, dass diese Variationen der Schwingungsdauer die übrigen Grössen τ/T und N nicht beeinflussen, was von grosser Wichtigkeit ist.

Was die Resultate bei der kleinsten Spannung $P=500$ Volt anbelangen, so muss bemerkt werden, dass man ihnen kein hohes Gewicht beilegen darf. Für diese Punkte ergab sich die Grösse $\lambda/T-\lambda_0/T_0$ als Differenz zweier fast gleicher Werthe nur sehr unsicher, nicht genauer, als bis auf etwa $^1/_6$ ihres Werthes. Ich habe deshalb die betreffenden Werthe eingeklammert und vom Mittel ausgeschlossen.

Sehen wir von diesen Werthen ab, so können wir sagen, die Versuche liefern für τ langsam abfallende Werthe, während τ/T in beiden Reihen einen merklich constanten Werth besitzt.

Die Abweichungen vom Mittel betragen in der ersten Reihe bez. $+1{,}4$ Proc., $-0{,}5$ Proc., $-0{,}9$ Proc. In der zweiten Reihe sind sie etwas grösser und nehmen bez. die Werthe an $+4{,}4$ Proc., $-2{,}8$ Proc., $-6{,}8$ Proc. $+2{,}8$ Proc. $+2{,}8$ Proc.

Die Beobachtung, dass nicht die zeitliche Verspätung selbst, sondern ihr Verhältniss zur Dauer einer Periode constant ist, ist auch anderwärts schon gemacht worden unter Verwendung von etwa 300 mal rascheren Wechseln.[1])

Die verhältnissmässig grosse Abweichung von 8,5 Proc. zwischen den Mittelwerthen beider Reihen hat ihre Ursache in der Feuchtigkeit. Trotz der grössten Sorgfalt war es nicht möglich, die Feuchtigkeit so vollkommen fern zu halten, dass sie ganz ohne Einfluss blieb.

Die Grösse N darf in beiden Reihen als constant angesehen werden, sie liefern im Mittel

$$N = 97{,}881 \text{ Proc.}$$

und daraus der Verlust durch Hysteresis in Paraffin

$$F = 2{,}119 \text{ Proc.}$$

Aus der Thatsache, dass die Versuche für die Grösse τ/T einen constanten Werth geliefert haben, folgt, mit Hülfe der Formel (47) dass der Energieverbrauch in Paraffin pro-

1) H. F. Weber, Vortrag in der Versammlung der Schweiz. Naturf.-Gesellsch. 1896; L. Lombardi, Extrafo dall Elettricista 5. Nr. 10.

Digitized by Google

portional geht dem Quadrate der Kraft oder auch der Polarisation. Hier sind meine Resultate in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von H. F. Weber[1]), H. Fritz, A. Düggelin, Lombardi[2]) etc., dagegen im Widerspruch mit den von Hrn. Arnò und anderen, die an Stelle des Exponenten 2 einen kleineren Exponenten nahe bei von 1,8 gefunden haben.

Als Mittelwerth für die Grösse τ/T ergiebt sich

$$\frac{\tau}{T} = 0{,}001857.$$

Hartgummi, 1. Reihe.

ΔP in Volt	λ	T in sec	H	$\frac{\lambda}{T} - \frac{\lambda_0}{T_0}$	τ in sec	$\frac{\tau}{T}$	N
1578	0,12314	5,51	1,359	0,02187	0,2626	0,0477	0,2983
1051	0,05614	5,620	0,9053	0,009510	0,2574	0,0458	0,3256
526	0,01751	5,716	0,4531	0,002583	0,2791	0,0488	0,2810
0	0,002765	5,7554	—	—	—	—	—
525	0,01516	5,725	0,4522	0,002168	0,2352	0,0411	0,3952
1048	0,05633	5,605	0,9027	0,00957	0,2605	0,0465	0,3157
1573	0,1227	5,465	1,355	0,02197	0,2655	0,0486	0,2848

Hartgummi, 2. Reihe.

P in Volt	λ	T in sec	H	$\frac{\lambda}{T} - \frac{\lambda_0}{T_0}$	τ in Sec.	$\frac{\tau}{T}$	N
0	0,002875	5,779	—	—	—	—	—
413	0,009893	5,740	0,3557	0,001226	0,2149	0,0374	0,449
616	0,01884	5,696	0,5306	0,002810	0,2214	0,0389	0,428
816	0,03066	5,633	0,7029	0,004945	0,2220	0,0394	0,420
1028	0,04716	5,56	0,8854	0,007984	0,2259	0,0406	0,402
1240	0,06858	5,47	1,226	0,01204	0,2341	0,0428	0,370

Wie man aus diesen Tabellen ersieht, ist Hartgummi ein sehr unvollkommenes Dielektricum im Vergleich zu Paraffin. Hier war die Dämpfung schon bei kleinen Spannungen erheblich grösser als bei ungeladenem Condensator, was den Messungen bei den kleinsten angeführten Potentialen noch genügende Sicherheit giebt.

1) H. F. Weber, l. c.
2) L. Lombardi, l. c.

Digitized by Google

Bei Hartgummi zeigt die Grösse τ / T speciell in der 2. Reihe eine steigende Tendenz mit wachsender Spannung, immerhin halte ich dafür, dass diese Versuche die Frage des Anwachsens noch nicht mit Sicherheit zu erweisen vermögen. Ueberhaupt kann man sich angesichts der Thatsache, dass über 60 Proc. der Polarisationsenergie durch das Umpolarisiren verbraucht werden, fragen, ob die Hypothese der zeitlichen Verspätung und somit die durchgeführten Rechnungen noch genau zutreffend seien. Bei Paraffin, das sich als sehr vollkommenes Medium präsentirt, fällt diese Frage ganz weg.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass Hartgummi, wenn es nicht in äusserst trockenem Zustande sich befindet, nur langsam eine elektrische Polarisation annimmt. Es war deshalb eine höhere Dämpfung zu erwarten.

Der erhebliche Unterschied in beiden Reihen in Nutzeffect und Energieverlust mag wieder von einer Spur von Feuchtigkeit herrühren, da, wie die Vorversuche zeigten, kleine Feuchtigkeitsunterschiede schon ganz bedeutende Differenzen hervorrufen.

Als Mittel aus beiden Reihen ergiebt sich für den Wirkungsgrad

$$N = 36{,}51 \text{ Proc.}$$

Somit für den Verlust der Werth

$$F = 63{,}49 \text{ Proc.}$$

Als Mittel für τ / T ergiebt sich

$$\frac{\tau}{T} = 0{,}04311.$$

Diese Zahlen für Hartgummi müssen nach meinem Dafürhalten als blosse Annäherungen betrachtet werden, infolge der sehr grossen Absorption, die Hartgummi für diese langsam erfolgende Polarisation besitzt.

Die Methode, die Hysteresis in der angegebenen Weise zu messen, ist nur für solche Medien angezeigt, bei denen die anderen bekannten Methoden infolge der Kleinheit des Effectes versagen. Gerade in diesen Fällen vermag diese Art der Messung gute Resultate zu liefern. Was nun die Durchführung der Messung selbst anbetrifft, so ist diese Messungsart insofern etwas beschwerlich, als sie lange Reihen von Schwin-

Digitized by Google

gungsbeobachtungen und ziemlich zeitraubende Berechnungen erfordert.

Andererseits hat sie den Vorzug, dass sie gestattet, die Grösse der Hysteresis als Function der erzeugten Polarisation anzugeben, weil eben die Ellipsoide durch ihre ganze Masse gleichmässig polarisirt werden und eine rechnerische Verfolgung zulassen. In diesem Punkte scheint mir ein Hauptvorzug dieser Methode vor den Versuchen von Arnò zu liegen, der Kreiscylinder verwendete, und zwar in einer für die Gleichmässigkeit der Polarisirung ungünstigen Verwendungsweise.

Zum Schlusse erfülle ich noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. H. F. Weber, meinen besten Dank auszusprechen für sein Entgegenkommen, seine Räthe und das Interesse, das er der Arbeit geschenkt.

Zürich, Physikal. Inst. d. eidg. Polytechnikums, März 1898.

(Eingegangen 10. December 1898.)

Digitized by Google

4. *Ueber Beziehungen zwischen Fluidität und elektrolytischer Leitfähigkeit von Salzlösungen, sowie über die Leitfähigkeit von Oelsäure und deren Alkalisalzen in Wasser bez. Alkoholen bei verschiedenen Temperaturen;* von *Rudolf Dennhardt.*

(Hierzu Taf. I, Fig. 1–5.)

(Auszug aus einer Inaugural-Dissertation.[1])

I. Einleitung.

In der folgenden Arbeit sind eine Reihe von Bestimmungen über elektrische Leitfähigkeiten von Lösungen mitgetheilt. Bei denselben sollen 1. in möglichst weitem Umfange die *Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und Fluidität* verfolgt, 2. die *elektrischen Eigenschaften* der auch sonst interessanten *Oelsäure* und im besonderen *ihrer Alkalisalze* untersucht werden, wobei sich ein von allen anderen Körpern abweichendes Verhalten ergab.

Bei der elektrischen Leitung in einer beliebigen Lösung spielen die Reibungswiderstände, welche die durch die elektromotorischen Kräfte bewegten Ionen von dem Lösungsmittel, den unzersetzten Molecülen, sowie den anderen Ionen erfahren, eine hervorragende Rolle. Man hat schon früh vermuthet, dass zwischen der Leitfähigkeit und der Fluidität von Salzlösungen eine Beziehung bestehe. Eine gewisse Analogie war auch in beiden Fällen zu erwarten, trotzdem die für beide Fälle in Betracht kommenden Reibungsvorgänge wesentlich verschieden sind. In Bezug auf die einschlägige Literatur sei auf die Zusammenstellungen von G. Wiedemann und W. Ostwald in ihren Handbüchern verwiesen.

Zu den Bestimmungen der Leitfähigkeit bediente ich mich der von Hrn. F. Kohlrausch angegebenen Form der Apparate und habe ich versucht, mir alle seine Winke zu Nutze zu machen.

1) *Anmerkung.* In der Dissertation sind Versuche und Einzelmessungen ausführlich behandelt; ebenso die für wässerige Lösungen der ölsäuren Salze(-Seifen) in Betracht kommenden chemischen Verhältnisse näher ausgeführt, sowie die antibacterielle Wirkung der Seifen besprochen. Einige kleine Irrthümer in der Dissertation, auf die Hr. Prof. Krafft so freundlich war mich hinzuweisen, sind hier beseitigt.

Digitized by Google

Die Widerstandsgefässe hatten entweder die gebräuchliche U-rohr-Form, die Arrhenius'sche mit zwei einander unmittelbar gegenüberstehenden Platinblechen oder endlich im wesentlichen eine in neuester Zeit von Hrn. F. Kohlrausch[1]) angegebene und etwas abgeänderte Gestalt (vgl. Fig. 1).

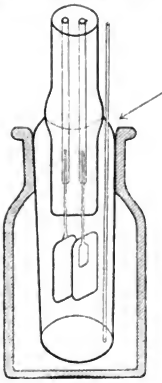


Fig. 1.

Das letztere Gefäss verwandte ich vor allem für die leicht verdunstenden alkoholischen Lösungen. Es hat den Vorzug, dass durch Einführen eines engen Glasröhrchens bei *a* (vgl. Fig. 1) die Flüssigkeit beim Erwärmen in diesem in die Höhe steigen kann. Mit diesem Gefäss angestellte Beobachtungen geben kein so scharfes Tonminimum wie mit den beiden anderen Formen. Wahrscheinlich rührt dies von der doppelten Gefässwandung her, wodurch störende Capacitätsladungen entstehen. Bei den Controlversuchen stimmten meine Werthe mit den von Hrn. F. Kohlrausch gegebenen bis auf mindestens $^1/_3$ Proc., meist weit besser, überein. Das nach der Methode von Hrn. Hulett[2]) destillirte Wasser besass im Mittel eine Leitfähigkeit von $\varkappa = 1{,}0$ bis $2{,}2 \times 10^{-6}$ — Hg von $0^0 = 10630$ — nach den von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gegebenen *Grundlagen.*[3]) Vor dem Destilliren betrug $\varkappa$ ca. $13{,}0 \times 10^{-6}$. Das Leitvermögen des destillirten Wassers wurde, wo es nöthig war, in Abzug gebracht. Zur Aichung meiner Widerstandsgefässe benutzte ich Kaliumchloridlösungen.[4])

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **56.** p. 180. 1895.

2) A. Hulett, Purification of water by distillation; Journal of physical chemistry 1896 nov.

3) F. Kohlrausch, Holborn, Diesselhorst in Wied. Ann. **56.** p. 419 ff. 1898; W. Jaeger und K. Kahle, Wissenschaftl. Abhandlg. der Phys.-Techn. Reichsanstalt **2.** auch Wied. Ann. **64.** p. 456. 1898.

4) *Anmerkung:* Während des Druckes der Arbeit erschien noch folgendes Werk von den Herren F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte insbesondere der Lösungen.

Digitized by Google

II. Leitfähigkeit und Fluidität.

Bekanntlich zeigen eine grosse Anzahl von Salzlösungen bei wachsendem Procentgehalt ein Maximum der Fluidität, welches bei um so höherer Concentration und um so schärfer ausgesprochen auftritt, je niedriger die Temperatur ist.

Salze, welche Maxima der Fluidität[1]) zeigen, sind folgende: Ammoniumnitrat, Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid, Kaliumbromid, Kaliumjodid, Kaliumchlorid und Kaliumnitrat. Ich habe sie alle bei Temperaturen in der Nähe von 0°, 10° und 18° untersucht. In Bezug auf die Reindarstellung und die Einzelwerthe für diese Salze wie für die weiter unten behandelte Oelsäure und deren Salze sei auf die Dissertation verwiesen. Dort sind auch die eigenthümlichen Verhältnisse von Jodiden in wässerigen Lösungen erörtert. Die gefundenen Werthe wurden auf 18° bez. 10° und 0° reducirt und zugleich die durch graphische Interpolation erhaltenen ganzen Molecülzahlen mit den zugehörigen x und λ zusammengestellt. In der folgenden Tabelle sind nur die molecularen Leitfähigkeiten λ enthalten.

	m	$\lambda_{0°}$	$\lambda_{10°}$	$\lambda_{18°}$				
NH_4Br	5	635	754	846	KNO_3	2,5	nicht lösl.	nicht lösl. 635
	4	652,5	777	892		2	nicht lösl.	576 679
	3	663	800	937		1	509	662 798
	2	682	835	975		0,5	560	716 886
	1	737	912	1070	KJ	3	685	828 960
NH_4NO_3	5	452	544	630		2	729	877 1015
	4	478	599	682		1	740	908 1040
	3	510	640	737		0,5	758	942 1066
	2	550	705	810	KBr	4	616	757 880
	1	582	764	890		3	639	801 930
	0,5	602	795	946		2	663	841 975
NH_4Cl	4	590	718	845		1	701	886 1030
	3	595	727	861		0,5	729	917 1060
	2	602	740	890	KCl	3	609	762 887
	1	618	778	934		2	629	798 925
	0,5	652	858	994		1	655	832 982
						0,5	680	872 1010
						0,1	714	924 1120

Eine Betrachtung dieser Tabellen sowohl wie der nach ihnen entworfenen Curven lehrt, dass keins der untersuchten

1) Vgl. Sprung, Pogg. Ann. **159.** p. 399. 1876.

Digitized by Google

Salze, welche zum Theil sehr ausgesprochene Maxima der Fluidität zeigen, für die betreffende Concentration irgend eine Veränderung in der Abhängigkeit zwischen Leitvermögen und Temperatur erkennen lässt und zwar weder bei 0° noch bei 10° oder 18°. Denn alle Curven, in denen die moleculare Leitfähigkeit als Function des Gehaltes an elektrochemischen Molecülen im Liter dargestellt wird, zeigen einen regelmässigen Gang. abgesehen von denjenigen für Kaliumjodid, sowie Kaliumbromid.

Diese beiden Salze, besonders das erstere, zeigen mit abnehmendem Moleculargehalt etwa zwischen $m = 1{,}5$ bis 3 ein schnelleres Anwachsen der molecularen Leitfähigkeit, welches bewirkt, dass an dieser Stelle die Curven gegen die Abscissenaxe stärker convex gekrümmt und der Theil der Curven zwischen $m = 0{,}5$ bis 1,5 etwas concav — wie für die übrigen untersuchten Salze — ist. Eine derartige stärkere Convexität für die betreffende Concentration einer Kaliumjodidlösung findet sich auch in der von Hrn. F. Kohlrausch[1]) gegebenen Curve für 18°. Diese Salze sind es auch, bei denen das Maximum der Fluidität am ausgeprägtesten ist. Indess ist gerade bei Jodkalium schwer zu unterscheiden, ob nicht eine chemische Zersetzung eine Rolle spielt. Im Uebrigen lassen sich die untersuchten Salze sämmtlich auch für die Temperaturen 0° und 10° in Bezug auf ihre Leitfähigkeit dem von Hrn. Kohlrausch folgendermaassen gefassten Satz unterordnen:

Wenn die im Wasser gelöste Menge des Salzes wächst, nimmt das specifische Leitungsvermögen k/m ohne Ausnahme ab. Die Leitungsvermögen wachsen verzögert mit dem Moleculargehalte der Lösung; die Anhäufung der Theilchen beeinträchtigt die Wirkung des einzelnen Molecüls.

Aus obigen Versuchen geht also hervor, dass eine nahe Beziehung zwischen Fluidität und Leitvermögen in concentrirten Lösungen nicht besteht.

III. Leitfähigkeit der Oelsäure und ihrer Salze.

Untersuchungen der Leitfähigkeiten der Oelsäure und ihrer Salze bieten wegen der eigenartigen physikalischen Eigenschaften ein besonderes Interesse.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 199. 1885.

Digitized by Google

Die Bestimmung der Leitfähigkeiten geschah auf die im ersten Theil der Arbeit beschriebene Weise. Als Ausgangsproduct benutzte ich von der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt bezogene reine Oelsäure[1]) vom Schmelzpunkt 14°. Näheres über die chemischen Einzelheiten vgl. in der Dissertation.

Zur Herstellung der alkoholischen Lösungen wurde acetonfreier Methylalkohol verwendet, dessen Leitfähigkeit nach dem von Hrn. J. Holland[2]) angegebenen Verfahren der Destillation über frischgeglühtes Kupfersulfat auf $\varkappa_{18} = 1{,}82 \cdot 10^{-6}$ herabgedrückt wurde. Der Aethylalkohol wurde durch Destillation über Aetzkalk möglichst vom Wasser befreit. Der rectificirte Amylalkohol (Siedep. 129,5°) besass die geringe Leitfähigkeit $\varkappa_{18°} = 1{,}8 \cdot 10^{-7}$.

A. Lösungen der Oelsäure in Alkoholen.

Während die Oelsäure selbst ein äusserst schlechter Leiter ist, zeigen Lösungen von Oelsäure in Alkoholen ein merkliches Leitungsvermögen. Die Bestimmungen desselben wurden gleich nach dem Herstellen der Lösungen ausgeführt; Messungen einer und derselben Lösung an zwei aufeinander folgenden Tagen gaben verschiedene Werthe, und zwar waren die Aenderungen in verdünnten Lösungen bedeutender als in concentrirten.

Die folgenden Tabellen enthalten die gefundenen Werthe. In ihnen bedeuten die Zahlen unter:

p die in 100 g Lösung enthaltene Gewichtsmenge Säure, berechnet nach der Formel $p = (100 . v_1 . s_1 / \{v_1 s_1 + v s\})$, in welcher für s die Dichte des betreffenden Alkohols, für v sein Volumen, für s_1 die Dichte der Oelsäure mit ihrem Volumen v_1 zu setzen ist;

m die Anzahl Aequivalente im Liter Lösung;

S_t die beobachtete Dichte der Lösung bei der Temperatur t;

S_b die nach der Mischungsregel berechnete Dichte;

S/S_b die durch Mischen von Säure mit Alkohol auftretende Contraction, vgl. weiter unten;

$\vartheta_{25°}$ die Temperaturcoefficienten der beobachteten Leitfähigkeiten, vgl. w. u.;

1) Vgl. Gottlieb, Liebig's Ann. **57.** p. 38 u. E. Schmidt, Lehrb. der pharmaz. Chemie. 3. Aufl. Organ. Theil. p. 656. 1896.

2) R. J. Holland, Wied. Ann. **50.** p. 261. 1894.

Digitized by Google

$\varkappa_t$ die specifische Leitfähigkeit bei der Temperatur t;
$\lambda_t = \varkappa/m$ die moleculare Leitfähigkeit.

Die *specifischen Leitfähigkeiten* $\varkappa_t$ sind in den drei folgenden Reihen der Tabelle für die Temperaturen 18°, 25° und 30° angegeben, wie sie sich nach Anbringung aller Correctionen aus den beobachteten Widerständen, bezogen auf $Hg_{0°} = \varkappa_{0°} . 10630$ ergeben. Sämmtliche Werthe sind mit 10^6 multiplicirt.

1. Oelsäure in Methylalkohol.

p	m		S_t	S_b	S/S_b	$\vartheta_{25°}$	$\varkappa_{18}$	$\varkappa_{25}$	$\varkappa_{30}$	λ_{25}
4,49	0,14	s_{21}	0,8152	0,8045	1,0013	0,014	8,27	9,15	9,8	65,7
18,4	0,5	s_{18}	0,8127	0,8114	1,0016	**0,012**	**34,1**	**37,32**	**39,86**	**70,4**
36,0	1,05	s_{22}	0,8270	0,8265	1,0006	0,019	15,34	17,7	19,0	16,8
52,2	1,56	s_{22}	0,8445	0,8342	1,0016	0,026	5,9	7,21	7,94	4,62

2. Oelsäure in Aethylalkohol.

4,51	0,13	$s_{23·5}$	0,7953	0,7930	1,0029	0,016	2,64	2,98	3,23	23,6
11,18	0,32	s_{22}	0,8028	0,8005	1,0029	0,012	2,78	3,04	3,50	9,56
18,47	0,53	$s_{21·8}$	0,8048	0,8075	1,0012	0,018	3,3	3,79	4,16	7,16
36,16	1,06	$s_{22·2}$	0,8256	0,8243	1,0015	**0,013**	**9,22**	**10,15**	**11,08**	**9,82**
53,12	1,59	s_{21}	0,8445	0,8424	1,0025	0,014	1,08	1,20	1,27	0,753

3. Oelsäure in Amylalkohol.

5,49	0,16	s_{25}	0,8136	0,8129	1,0009	0,022	0,138	0,164	0,188	1,038
13,59	0,4	s_{25}	0,8228	0,8198	1,0037	0,018	**0,112**	**0,128**	**0,143**	0,324
26,88	0,79		—	—	—	0,014	0,186	0,206	0,218	0,259

Aus den Tabellen 1—3 ergiebt sich folgendes.

a) Beim Mischen von Oelsäure mit Alkoholen tritt eine Contraction auf, da $S_b < S$ ist, sie ist in der Rubrik S/S_b aufgeführt. Diese Contractionen sind je nach dem Gehalte der Alkohole an Oelsäure verschieden. Dabei besitzen Lösungen in Methylalkohol zwei Maxima der Contraction, von denen das erste in der Nähe von 15 Proc., das zweite bei 50 Proc. liegt; Lösungen in Aethylalkohol besitzen ebenfalls zwei Maxima der Contraction, nämlich eins bei etwa 5 Proc., das andere bei 50 Proc. Eine Lösung in Amylalkohol scheint bei etwa 14 Proc. ein Maximum zu zeigen.

b) Die *specifischen Leitfähigkeiten* der Oelsäure in *Methylalkohol* steigt zuerst bis zu einem Gehalte von etwa 20 Proc. Oelsäure schnell an, um dann mit steigendem Procentgehalte verzögert zu fallen. Ein ähnliches Verhalten zeigt Oelsäure

Digitized by Google

gelöst in *Aethylalkohol,* nur wächst hier die Leitfähigkeit bis zu einem Gehalte von 35 Proc. allmählicher an, um nach dem erreichten Maximum mit Zunahme der Concentration schneller wieder abzunehmen. Wir beobachten hier, im Vergleich zur Oelsäure gelöst in Methylalkohol eine *Verschiebung* des Maximums.

Die specifischen Leitfähigkeiten der in *Amylalkohol* gelösten Oelsäure zeigen das *entgegengesetzte* Verhalten wie diejenigen der Lösungen in Methyl- und Aethylalkohol. Denn einerseits weisen sie bei etwa 14 Proc. ein Minimum statt eines Maximums auf, andererseits nimmt nach Durchgang durch das Minimum mit weiter wachsender Concentration die Leitfähigkeit der in Amylalkohol gelösten Oelsäure *zu* derart, dass eine 5 proc. Oelsäure um ein Drittel schlechter leitet als eine 27 proc. amylalkoholische Lösung, während methyl- und äthylalkoholische Lösungen mit wachsender Concentration, abgesehen vom Maximum, im allgemeinen ein Abnehmen der Leitfähigkeit zeigen. Die Messungen an den amylalkoholischen Lösungen waren wegen der äusserst geringen Leitungsfähigkeit mit Schwierigkeiten verbunden.

c) Die *Temperaturcoefficienten* ϑ_{25^0} wurden aus der linearen Gleichung $\Delta \varkappa / \Delta t . 1/\varkappa_{25}$ für die mittlere Temperatur von 25° berechnet. Die Werthe für ϑ_{25} schwanken meist zwischen 0,012 und 0,019; nur die Coefficienten einer 52 proc. Lösung von Oelsäure in Aethylalkohol sowie einer 6 proc. in Amylalkohol sind grösser als 0,02.

d) Vergleichen wir die Werthe von $\varkappa$ der methyl-, äthyl- und amylalkoholischen Lösungen der Oelsäure, so ergiebt sich also der Satz: *Je kohlenstoffreicher das Lösungsmittel ist, desto* später tritt das Maximum auf.

Die *molecularen Leitungsfähigkeiten* λ_{25^0}, vgl. Fig. I, nehmen für sämmtliche drei alkoholische Lösungen mit der Verdünnung im allgemeinen zu. Jedoch weist die Curve der methylalkoholischen Oelsäure bei $m = 0{,}5$ und die der äthylalkoholischen bei etwa $m = 1$ je ein *Maximum* auf. Die Curve der amylalkoholischen Lösung besitzt weder Maximum noch Minimum; sie steigt mit der Verdünnung langsam an. Besonders beachtenswerth ist die Thatsache, dass *die bei methyl- und äthylalkoholischen Lösungen vorhandenen Maxima der mole-*

Digitized by Google

cularen Leitfähigkeit den Minimis der Temperaturcoefficienten entsprechen und umgekehrt.

Das Verhalten der Oelsäure in verschiedenen Lösungsmitteln ist also analog demjenigen, welches nach K. Hartwig[1]) Lösungen von Säuren der verwandten Methanreihe, in den betreffenden Alkoholen, zeigen.

e) Den Gang der oben erwähnten *zeitlichen Veränderungen* des specifischen Leitungsvermögens erläutern folgende Werthe: 1. Für *Oelsäure gelöst in Methylalkohol.* In 15 Stunden stieg bei einer 18,4 proc. Lösung $\varkappa_{23,2^0} . 10^{-6}$ von 34,59 auf 36,53, einer 36 proc. Lösung $\varkappa_{23,2^0}$ von 17,17 auf 17,86. 2. Für *Oelsäure gelöst in Aethylalkohol.* In 15 Stunden stieg bei einer 18,5 proc. Lösung $\varkappa_{23,2^0} . 10^{-6}$ von 3,66 auf 3,662, einer 36,2 proc. Lösung $\varkappa_{23,4^0}$ von 9,95 auf 11,9, einer 53 proc. Lösung $\varkappa_{21^0}$ von 1,136 auf 1,176.

B. Oleate.

Nach den Untersuchungen von Hrn. F. Krafft[2]) zeigen concentrirte Lösungen von Oleaten in Wasser keine, oder sehr geringe, verdünnte dagegen beträchtliche Siedepunktserhöhungen. Er schliesst daraus, dass die betreffenden Salze in concentrirten Lösungen im kolloidalen Zustande gelöst sind. Bei alkoholischen Lösungen findet er dagegen ansehnliche Siedepunktserhöhungen und schliesst daraus auf krystalloiden Zustand der gelösten Substanz.

Um die hier obwaltenden, jedenfalls sehr verwickelten Beziehungen etwas aufzuklären, habe ich die Leitfähigkeit von ölsauren Salzen in Wasser und Alkoholen untersucht.

Die folgenden Tabellen enthalten die molecularen Leitfähigkeiten für die Oleate.

Alle Werthe für λ sind mit 10^4 multiplicirt. Die runden Molecülzahlen mit den zugehörigen λ wurden der graphischen

1) K. Hartwig, Wied. Ann. **33.** p. 58. 1888; **43.** p. 839. 1891; auch G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektricität. 2. Aufl. **1.** p. 656.

2) F. Krafft u. A. Stern, Ber. d. d. chem. Gesellsch. **27.** p. 1747. 1894; F. Krafft u. H. Wiglow, Ber. d. d. chem. Gesellsch. **28.** p. 2565. 1895; F. Krafft u. A. Strutz, Ber. d. d. chem. Gesellsch. **29.** p. 1328. 1896.

Digitized by Google

Eintragung entnommen. $\sqrt[3]{m}(=m^{1/3})$ bedeutet die lineare Concentration.[1]) Durch den Stern sind die Minima angedeutet. Bei höherer Temperatur verschieben sie sich etwas, indem sie dann schon bei grösserer Concentration auftreten. Die nach Tabelle 5 (vgl. Dissertation) entworfenen Curven der Fig. 2 auf der beigegebenen Tafel I für Kaliumoleatlösungen verlaufen immer oberhalb der entsprechenden für die Natriumoleate, was ja bekanntlich in der grösseren Beweglichkeit des Kaliumions im Verhältniss zum Natriumion seinen Grund hat. Die Werthe für $\varkappa_{10}$ und λ_{10} bez. $\varkappa_0$ und λ_0 sind darum unsicher, dass einerseits infolge von Ausscheidungen Concentrationsänderungen stattfinden, andererseits bei tiefen Temperaturen die concentrirten Lösungen allmählich gelatiniren.

4. Kaliumoleat in Wasser ($C_{17}H_{33}COOK = 320$).

Die quantitative Analyse ergab für die Urlösung aus 1,2178 g derselben 0,1685 g K_2SO_4: entsprechend 14 Proc. Oleat; das specifische Gewicht derselben betrug $s_{18°} = 1{,}0085$.

m	λ_0	λ_{10}	λ_{18}	λ_{25}	λ_{40}	λ_{60}	$\sqrt[3]{m}$
0,5	330	434	526	620	816	1072	0,79
0,4	320	415	507,5	590	791	1045	0,74
0,3	310	400	486,7	563	743	1007	0,67
0,2	300	390	470	535	715	960	0,58
0,15	286	376	450	533	713	954	0,53
0,1	285	368	445	515	712	930*	0,46
0,05	260	340	420	500	690*	933	0,37
0,03	230*	321*	383*	517*	702	960	0,31
0,02	300	330	380	550	750	1035	0,25
0,01	—	340	400	570	900	1200	0,21
(0,005)	—	—	500	800	1000	1400	0,17

6. Natriumoleat in Wasser ($C_{17}H_{33}COONa = 304$) vgl. Fig. 2 der Tafel I.

Die Ausgangslösung war 6,61 proc., also $m = 0{,}2174$.

m	$\lambda_{18°}$	$\lambda_{25°}$	$\lambda_{29,45°}$	$\lambda_{44,2°}$	$\sqrt[3]{m}$	m	$\lambda_{18°}$	$\lambda_{25°}$	$\lambda_{29,45°}$	$\lambda_{44,2°}$	$\sqrt[3]{m}$
0,225	184	225	254	355	0,608	0,05	190	210	220	280	0,368
0,2	184	213	238	325	0,585	0,025	208	240	264	340	0,292
0,15	183	198	213	267	0,531	0,02	215	252	275	355	0,251
0,1	182*	195*	210*	254*	0,463	0,01	255	308	380	520	0,215

1) Vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26.** 1885.

Digitized by Google

7. Kaliumoleat in Methylalkohol. Fig. 4.

m	λ_{10}	λ_{18}	λ_{25}
0,468 = 17,72 %	168,1	190,9	212,4
0,0935	338,8	377,1	411,5
0,0468	396,1	439,6	476,9
$0,0_2468$	555,8	606,7	669,6
$0,0_3468$	674,0	753,5	824,4
$(0,0_4468)$	—	864,1	1135

8. Natriumoleat in Methylalkohol. Fig. 4.

m	λ_{10}	λ_{18}	λ_{25}
0,166 = 6,3 %	237,1	265,3	289
0,0333	387,3	427,0	469,3
0,0166	440,7	486,3	527,8
$0,0_2333$	559,4	625,3	680,9
$0,0_2166$	629,7	(690,0)	748,8
$0,0_3166$	1952,5	2085,0	2138,5

9. Kaliumoleat in Aethylalkohol[1]), Fig. 4, dessen $s_{18} = 0{,}821$ und $\varkappa = 0{,}0_5324$ beträgt, also wasserhaltig.

Die Analyse der Lösung ergab aus 1,7942 g derselben 0,1174 g K_2SO_4 also = 2,41 Proc. und $s_{18} = 0{,}8731$.

m	λ_{11}	λ_{18}	λ_{28}
0,0657	392,6	470,4	607,8
0,0131	849,0	1072,0	1334,2
$0,0_2657$	1100,0	1355	1644
$0,0_3657$	1717,8	2100	2630
$(0,0_4657)$	—	3669	4515

10. Natriumoleat in Aethylalkohol. Fig. 4.

Die Analyse der Lösung ergab aus 8,7347 g derselben 0,0204 g Na_2SO_4. also = 7,83 Proc. und $s_{18} = 0{,}841$.

m	λ_{10}	λ_{18}	λ_{25}
0,216	80,63	66,35	93,56
0,0216	164,9	134,1	194,4
$0,0_2216$	221,3	174,5	261,0
$0,0_3216$	350,4	286,1	437,8

11. Natriumoleat in wasserfreiem Amylalkohol.

m	λ_{10}	λ_{18}	λ_{25}
0,0131	2,35	2,52	2,69
$0,0_2131$	5,09	5,66	6,47
$0,0_3131$	15,15	20,74	25,64

12. Natriumoleat in wasserhaltigem Amylalkohol (Wasser 1 : Amylalk. 39).

m	λ_{24}	λ_{25}	λ_{30}
0,0221	29,74	30,66	35,21
$0,0_2221$	141,4	145,9	167,9
$0,0_3221$	344,9	355,2	419,4

Eine Reihe von Versuchen wurde angestellt, um zu prüfen, ob etwa *zeitliche Aenderungen* der Leitfähigkeit zu beobachten waren. Das war niemals der Fall. Vielmehr wurden

1) Da das Kaliumoleat stark hygroskopisch ist, so sind seine alkoholischen Lösungen nicht ganz wasserfrei.

Anmerkung für die Tafel I. In Fig. 5 gelten sämmtliche moleculare Leitvermögen für 18°, ausgenommen zwei Curven von Natriumoleat bez. Acrylat (letzteres nach Hrn. Ostwald's Bestimmungen als λ_{25} eingetragen, nachdem r, d. i. die Anzahl der Liter, in denen ein m gelöst ist, in m umgerechnet worden und die λ mit 106,3 als Reductionsfactor multiplicirt worden waren). —

Digitized by Google

die Werthe, welche sich ergaben, wenn das Widerstandsgefäss die Temperatur des Bades angenommen hatte, auch für die gleiche Temperatur noch nach 24 Stunden erhalten.

Zeitliche Aenderungen der Leitfähigkeit traten nur ein, wenn die Lösung Kohlensäure aus der Luft aufnehmen konnte, also sei es, dass die Flüssigkeit die Flasche nicht ganz füllte, oder letztere nicht hermetisch verschlossen war. In solchen Fällen zieht das Alkali die atmosphärische Kohlensäure an; es bilden sich Niederschläge, wodurch dann naturgemäss auch die Leitfähigkeit sich ändert.

Auch Versuche, bei denen frische Lösungen hergestellt wurden, indem das Lösungsmittel mit dem Widerstandsgefäss erst auf die constante Temperatur des Thermostaten gebracht und darauf das Oleat schnell hinzugesetzt wurde, wobei das Gefäss auch während des Lösens im Thermostaten verblieb, liessen keine nennenswerthen zeitlichen Nachwirkungen erkennen. —

IV. Resultate.

Im Folgenden sollen die Resultate über die Leitfähigkeiten der Oleate, wie sie sich aus obigen Tabellen 4 bis 12 und den zugehörigen Curven der Figuren 2 bis 5 ergeben, zusammengestellt werden. Dabei zeigt sich, *dass die Oleate ein von allen anderen bisher untersuchten Electrolyten abweichendes Verhalten* zeigen.

1. Die *specifischen Leitfähigkeiten* $\varkappa_t$ *wässeriger* Oleatlösungen, vgl. Tab. 4 und 6, sowie Fig. 2, nehmen mit wachsender Concentration zu und zwar in verdünnten Lösungen langsamer, als in concentrirten. Daher weisen auch ihre Curven, welche die Beziehungen von $\varkappa$ zur Molecülzahl ausdrücken, eine bedeutende Convexität gegen die Abscissenaxe auf. Um diese starke Krümmung zu verdeutlichen, enthält die Tafel I auch eine Curve von Kaliumchlorid für $\varkappa_{18°}$. Vergleicht man letztere mit der Kaliumoleat-Curve für $\varkappa_{18°}$, so ergiebt sich bei $m = 0{,}01$ für letzteres eine um $^1/_3$ kleinere und für $m = 0{,}4$ eine halb so grosse specifische Leistungsfähigkeit, als für eine äquimoleculare Kaliumchloridlösung. —

2. Die *molecularen Leitfähigkeiten* λ_t wässeriger Oleatlösungen zeigen ein *Minimum* (vgl. Tab. 5 und Fig. 3). Das

Digitized by Google

Minimum, in den Tab. 5 und 6 durch einen Stern angedeutet, verschiebt sich mit höherer Temperatur etwas, so dass es schon bei grösserer Concentration auftritt.

3. Die *specifischen Leitfähigkeiten* $\varkappa_t$ von Kalium- bez. Natriumoleat in Methyl-, Aethyl- oder Amylalkohol nehmen mit der Verdünnung ab. Vgl. Tabelle 7 bis 12, Fig. 4.

Ihre *molecularen Leitfähigkeiten* λ_t, wachsen, wenn die Lösungsmittel möglichst wasserfrei sind, mit Abnahme der Concentration erst langsam, sodann, mit grösserer Verdünnung, plötzlich schneller. Es besitzen die hierher gehörigen Curven der Fig. 4 also *kein* Minimum, aber eine bei etwa $m = 0{,}01$ liegende stärkere Krümmung.[1])

Eine solche Biegung weisen die Curven des *Natrium*oleates in möglichst wasserfreien Alkoholen auf. — Vgl. Fig. 4. — Das Natriumoleat entspricht dem normalen Verhalten von Oleaten in Alkoholen, weil mit ihnen möglichst wasserfreie Lösungen herstellbar sind. Hingegen weicht der Curvengang der alkoholischen *Kalium*oleatlösungen hiervon ab, da sich von letzterem stark hygroskopischem Salze kaum wasserfreie Lösungen herstellen lassen.

Dass dieser Unterschied zwischen Kalium- und Natriumoleaten in alkoholischen Lösungen auf einem Wassergehalt ersterer Salze beruht, zeigen die Aenderungen der Leitfähigkeit einer amylalkoholischen Natriumoleatlösung bei Zusatz von Wasser. Vgl. Tabelle 12 und Fig. 4. Ein Wassergehalt bewirkt, dass die *molecularen Leitfähigkeiten* λ mit der Verdünnung gleichmässig schnell zunehmen, und die hierfür geltenden Curven gleich anfangs steil und fast geradlinig ansteigen. Vgl. Fig. 4.

4. Die Leitfähigkeit von methyl- und äthylalkoholischen Lösungen von Oleaten ist sehr von dem Verdünnungsgrade abhängig; indem beim Abnehmen der Concentration das Leitvermögen sich erhöht, dagegen wird die Leitfähigkeit von Lösungen des Amylalkohols nur wenig von der Verdünnung beeinflusst. Letzteres geschieht erst, wenn derselbe stark wasserhaltig ist. Es besitzt z. B. eine Lösung von Natriumoleat

1) *Anmerkung:* Versuche mit alkolisch-wässerigen Lösungen von Oleaten, in denen mit abnehmender Concentration auch der Alkoholgehalt geringer wird, enthält die Dissertation.

Digitized by Google

in *wasserfreiem* Amylalkohol für $m = 0{,}01$ etwa $\lambda_{25} \cdot 10^{-4} = 2{,}5$ und $m = 0{,}005$ $\lambda_{25} = 10{,}0$, hingegen im *wasserhaltigen* für $m = 0{,}01$ etwa $\lambda_{25} = 7{,}0$ und $m = 0{,}005$ $\lambda_{25} = 80{,}0$, vgl. dazu Tab. 11 und 12 und Fig. 4.

5. Vergleicht man nach den Tabellen 8, 10 und 12 bez. der Figur 4 für die reinalkoholischen Lösungen die molecularen Leitfähigkeiten für eine gleiche Molecülzahl, z. B. $m = 0{,}01$, so ist

beim Natriumoleat in { Methylalkohol CH_3OH $\lambda_{25} = 52{,}5 \cdot 10^{-4}$; Aethylalkohol C_2H_5OH $\lambda_{25} = 18{,}0$; Amylalkohol $C_5H_{11}OH$ $\lambda_{25} = 2{,}5$.

Es bestätigt sich also auch für die Oleate, das mit dem Zutritte von Alkoholradicalen zum Lösungsmittel die Leitfähigkeit äquimolecularer Lösungen sich verringert.

6. Die Curven für Kaliumoleat in wasserhaltigem Alkohol der Fig. 4 (doppelstrichig gezeichnet) sind nur sehr mässig gekrümmt; sie laufen für weite Strecken fast geradlinig. Es lässt sich daher ihr Leitvermögen nahe durch die Kohlrausch'sche [1]) Formel

$$\lambda = \lambda_\infty - C \cdot m^{1/3}$$

darstellen. Hierin bedeutet λ die moleculare Leitfähigkeit, $m^{1/3}$ den reciproken Werth der mittleren Entfernung ϱ zweier Molecüle des betreffenden einwerthigen Elektrolyten; C ist eine für jeden Elektrolyten verschiedene Constante.

Diese Formel kann man im vorliegenden Fall zur Berechnung von λ_∞ verwenden, da die Grenzwerthe *alkoholischer* Lösungen in ziemlich constantem Verhältniss zu denjenigen der wässerigen Lösungen, nämlich im Mittel 2,93, stehen. Für Kaliumacetat in alkoholischer Lösung beträgt $\lambda_\infty = 31{,}3$, welche Zahl mit dem Reductionsfactor 1,063 multiplicirt werden muss, um mit unseren Werthen vergleichbar zu werden:

$$\lambda_{18} = 33{,}27 - 400 \cdot m^{1/3}.$$

Für Kaliumoleat in alkoholischer Lösung ergiebt unsere Curve $\lambda_{18} = 226 - 444 \cdot m^{1/3}$.

Der Vergleich zeigt, dass in unendlicher Verdünnung λ_∞ für Kaliumoleat um vieles grösser (etwa $226 \cdot 10^{-3}$), als λ_∞

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26.** p. 161. 1885.

Digitized by Google

für Kaliumacetat (nämlich $33{,}27 \cdot 10^{-3}$) ist, sodass also Kaliumoleat siebenmal besser leitet in grösster Verdünnung, als Kaliumacetat; andererseits ist aber auch die Constante C des Oleates (nämlich $444 \cdot 10^{-3}$) grösser als diejenige des Acetates ($= 400 \cdot 10^{-3}$), weil in *stärkeren* Lösungen das Oleat schlechter leitet als das Acetat.

7. Beim Vergleiche des Natriumsalzes der *homologen Acrylsäure*[1]) mit dem Natriumoleat, beide in wässeriger Lösung finden wir trotz der beim Oleate eingetretenen Hydrolyse (vgl. weiter unten) bestätigt, dass nämlich infolge des complicirteren Molecülcomplexes des Oleates auch die moleculare Leitfähigkeit λ_{25} desselben abgenommen hat: z. B. für die Verdünnung $v = 32$, wo für das Oleat die Hydrolyse (vgl. weiter unten) beginnt, leitet letzteres um dreimal schlechter, als das Acrylat. Die eintretende Hydrolyse verwischt natürlich nun schnell den Unterschied, denn wenn v die Anzahl Liter bedeutet, in denen m gelöst ist, so ergiebt die Tabelle für

v	λ_{25} des Acrylates nach Ostwald	λ_{25} des Oleates	m
32	= 75,5	23	0,031
64	= 78,4	28	0,016
128	= 81,0	34	0,0078
256	= 83,3	43	0,0039
512	= 85,4	60	0,0019

Fig. 5 veranschaulicht ebenfalls, dass die Grössenordnung der Leitfähigkeiten der Oleate — ausgenommen in der äussersten Verdünnung — kleiner ist, als diejenige der Acrylate.

V. Chemische mit der Leitfähigkeit zusammenhängende Eigenschaften der Oleate.

Zur Erklärung des Minimums der Leitfähigkeit mögen einige Bemerkungen über den Seifenprocess den folgenden Beobachtungen und Ausführungen vorangeschickt werden.

Die wässerigen Lösungen der Alkalisalze zeichnen sich durch starkes Schäumen — den bekannten Seifenschaum — aus und werden bei wachsender Verdünnung trübe, während ihre alkoholischen Lösungen durchweg nicht schäumen und

1) W. Ostwald, Lehrbuch. **1.** p. 751.

Digitized by Google

stets klar bleiben. Nach Hrn. F. Krafft sollen die Seifen durch viel Wasser in *saures fettsaures Salz und in freies Alkali* gespalten werden, eine Ansicht, welche durch meine *Leitfähigkeitsbestimmungen der Oleate* in Wasser und Alkoholen weitere *sichere Stützen* erhält.

Gegen diese Hypothese sind die Einwände erhoben worden, dass Oleate bei höherer Temperatur — wie aus dem Nachlassen der Phenolphtaleinfärbung hervorgeht, — nicht mehr alkalisch reagiren, während man doch erwarten sollte, dass in höheren Temperaturen die hydrolytische Spaltung weiter vorgeschritten sein sollte als in der Kälte und ferner, dass Calomel durch verdünnte Seifenlösung nicht geschwärzt wird, während verdünnte Natronlauge mit dem Quecksilberchlorür sehr wohl reagirt. Diese Erscheinungen sind, wie in der Dissertation näher ausgeführt ist, durch secundäre Erscheinungen bedingt. Denn ebenso wie beim Oleat, welchem etwas Phenolphtalein zugesetzt worden, beobachtet man auch bei der mit demselben Indicator versetzten Natronlauge — unter geeigneten Versuchsbedingungen — in der Hitze ein Zurückgehen der rothen Färbung, weil jener Indicator eine *schwache* Säure darstellt, deren rothgefärbtes Salz in höherer Temperatur dissociirt ist.

Wählt man dagegen Helianthin, eine *mittelstarke* Säure oder die noch beständigeren Pflanzenfarbstoffe, wie Lackmus und Curcuma, so behalten diese Indicatoren in Oleatlösungen ihre Farbe bei, ebenfalls ein Beweis, dass die Oleate auch in höherer Temperatur hydrolytisch gespalten sind.

Im Anschluss nun und in Erweiterung der Betrachtungen früherer Forscher kann man sich über die Constitution der ölsauren Salze und deren Veränderungen mit der Concentration und Temperatur folgende Vorstellung bilden:

Das Salz spaltet sich unter dem Einfluss des Wassers hydrolytisch nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{33}COONa + HOH = C_{17}H_{33}COOH + NaOH$$

bez. $$C_{17}H_{33}COOK + HOH = C_{17}H_{33}COOH + KOH,$$

d. h. es entsteht freie Oelsäure und Natronlauge (bez. Kalilauge), von denen letztere mit Lacmus, Curcuma, Phenolphtalein oder Helianthin die bekannten Farbenreactionen giebt. Oelsäure ist aber äusserst schwer löslich; deshalb müsste sie

Digitized by Google

sich abscheiden und eine Trübung hervorrufen. In geringem Maasse oder wohl richtiger gesagt vorübergehend, mag dies auch der Fall sein, da man unter dem Mikroskop in solchen opalisirenden Natriumoleatlösungen auch feine Oeltröpfchen wahrnehmen kann, wie bereits Hr. F. Krafft feststellte. Stärkere Trübung beginnt aber erst bei einer ca. 0,1 proc. Lösung eines Natriumoleates in Wasser (Kaliumoleat ist im Verhältniss viel leichter löslich).

Deshalb muss wohl in der Lösung noch eine weitere Reaction eintreten. Wahrscheinlich bildet sich ein *saures Salz* oder mit anderen Worten, es lagert sich die neugebildete Oelsäure mit einem Molecül ölsaurem Natrium zu einem Salz folgender Zusammensetzung $\begin{cases} C_{17}H_{33}COOH \\ | \\ C_{17}H_{33}COONa \end{cases}$ um.

Diese Umlagerung lässt sich dadurch erklären, dass die Oelsäure, deren Constitution zu $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7COOH$ angenommen wird, wie alle ungesättigten Säuren eine Neigung besitzt, ihre beiden doppelt gebundenen Valenzen zur Bindung anderer Elemente oder Atomgruppen zu verwerthen, wie man dies ja besonders schön an der Acrylsäure beobachten kann, welche äusserst leicht sich polymerisirt.

Beim weiteren Wasserzusatz wird aber auch dieses *saure Salz hydrolytisch* gespalten, es tritt dadurch eine Trübung der Lösung ein.

Auf Grund dieser Annahme lassen sich auch die eigenthümlichen Leitfähigkeitscurven der Fig. 3 erklären.

In den concentrirten Lösungen haben wir ein Gemenge von neutralem *ölsaurem Natron*, *von Natronlauge und saurem Salz*. Bei weiterer Verdünnung wird mehr ölsaures Natrium hydrolytisch gespalten, es bildet sich Natronlauge, welche die Leitfähigkeit erhöht; andererseits entsteht *mehr saures* Salz, welches wahrscheinlich *kaum dissociirt*, d. h. *colloidal* gelöst bleibt. Durch die Bildung des sauren Salzes nimmt die Leitfähigkeit ab. Dies compensirt nicht nur die Erhöhung der molecularen Leitfähigkeit, welche eine jede Bildung von Natronlauge hervorrufen muss, sondern bewirkt sogar eine Abnahme der Leitfähigkeit. Bei weiterer Verdünnung wird nicht nur das *neutrale, sondern auch das saure Salz hydrolytisch* gespalten

Digitized by Google

werden. Es bildet sich hierdurch verhältnissmässig sehr viel Natronhydrat, und die Curve steigt nun, nachdem sie durch das Minimum gegangen ist, stark an, während gleichzeitig eine Ausscheidung von Oelsäure stattfindet.

Zu Gunsten der hier entwickelten Anschauungen sprechen folgende drei Punkte:

a) Der *Curvengang alkoholischer Lösungen von Oleaten.* Es sei daran erinnert, dass bei *alkoholischen*, möglichst wasserfreien Lösungen die dissociirende Kraft des Wassers ausser bei grosser Verdünnung fortfällt. Infolge dessen kann eine hydrolytische Spaltung nicht sobald eintreten. Es müssen also Curven von alkoholischen Oleatlösungen einen ähnlichen Verlauf zeigen, wie die neutralen Salze in Wasser oder Alkohol; sie dürfen daher weder Maxima *noch Minima* aufweisen. In der That bestätigen dies die Beobachtungen. (Vgl. Tabellen 7 bis 12 und Fig. 4.)

b) Das *Verhalten der Temperaturcoefficienten der wässerigen Lösungen:* Die *Temperaturcoefficienten* der wässerigen Lösungen von Oleaten wurden wegen der Complicirtheit der eben geschilderten Vorgänge aus einer linearen Gleichung, nämlich $\vartheta_{25} = (\Delta \varkappa / \Delta t \,.\, 1/\varkappa_{25})$, wo der Curvengang es zuliess, berechnet.

Im Folgenden gebe ich diese mittleren Temperaturcoefficienten zwischen 18 bis 25° bezogen auf das Leitvermögen $\varkappa_{25}$° wieder:

m	für ϑ_{25} Natriumoleat in H_2O	m	für ϑ_{25} Kaliumoleat in H_2O
0,217	= 0,033	0,4	= 0,0269
0,108	= 0,0114*	0,3	= 0,0205
0,022	= 0,0252	0,2	= 0,0199*
0,011	= 0,030	0,1	= 0,0224
(0,002)	= (0,0242)	0,05	= 0,0238
		0,03	= 0,0319
		(0,01)	= (0,040)
		(0,005)	= (0,035)

Wir beobachten bei beiden Salzen ein *Minimum* des Temperaturcoefficienten, welches vollkommen dem *Minimum* der molecularen Leitfähigkeit entspricht. Von letzterem abgesehen schwanken die Coefficienten zwischen 0,024 und 0,040. Dieselben sind also höher wie sie Neutralsalze von ähnlicher

Digitized by Google

Concentration besitzen; was ja erklärlich ist, weil infolge der zersetzenden Wirkung des Wassers (Hydrolyse) auch andere Componenten hierbei von Einfluss sind; denn für die Neutralsalze, für welche die Coefficienten in verdünnten Lösungen vom Verdünnungsgrade wenig abhängig sind, beträgt der mittlere Coefficient bei $m = 0{,}01$ $\vartheta_{18} = 0{,}020$ bis 0,023; für Aetzalkalien ist derselbe noch geringer, nämlich $\vartheta_{18} = 0{,}019$ bis 0,020; für Säuren und *saure Salze* endlich beträgt er nach Hrn. F. Kohlrausch im Mittel 0,009 bis 0,0116. Vergleichen wir letztere Werthe mit dem Coefficienten am Minimum des Natriumoleats, so finden wir eine auffallende Uebereinstimmung; denn letzterer fällt gerade zwischen 0,009 bis 0,0116.

Sein Werth ist deshalb ein Beweis für die *Existenz eines sauren Salzes* und zwar für das Vorwiegen desselben bei jenem Moleculargehalt, wo ein Minimum der molecularen Leitfähigkeit vorhanden ist.

Der Coefficient für das Minimum beim Kaliumoleat ist allerdings etwas grösser als wir erwarten sollten; jedoch ist hier auch das Minimum des Temperaturcoefficienten im Vergleich zum Minimum der Leitfähigkeit auf eine grössere Concentration $m = 0{,}2$ verschoben als Folge der an und für sich leichteren Löslichkeit des Kalium — im Verhältniss zum Natriumoleat. Es sind also beim Kaliumoleat noch andere Factoren für die Grösse seines Coefficienten an der Minimumlage mitbestimmend.

Die normale Grösse der Temperaturcoefficienten von Oleaten findet ihr Analogon in denen der Silicate.

Letztere wurden von Hrn. F. Kohlrausch[1]) ermittelt.

für Na_2SiO_3		für $C_{17}H_{33}COOK$		für Polysilicat		für Natriumoleat in H_2O	
m	$\frac{1}{\varkappa_{18}} \cdot \frac{d\varkappa}{dt_{22}}$	m	$\frac{1}{\varkappa_{18}} \cdot \frac{\Delta\varkappa}{\Delta t}$	m	$\frac{1}{\varkappa_{18}} \cdot \frac{d\varkappa}{dt_{22}}$	m	$\frac{1}{\varkappa_{18}} \cdot \frac{\Delta\varkappa}{\Delta t}$
0,2008	0,0225	0,2	(0,0199*)	0,788	0,0288	0,217	0,033
0,1004	0,022	0,1	0,0224	—	—	0,108	0,0114*
0,045	0,0217	0,05	0,0238	0,0788	0,0258	0,022	0,0252
				0,00079	0,0302	0,011	0,03
				0,000157	0,0297	0,0002	0,0258

1) F. Kohlrausch, Ztschr. f. physik. Chem. **12.** p. 787. 1893.

Digitized by Google

Aus den Tabellen geht hervor, dass abgesehen vom Minimum des Coefficienten beim Kaliumoleat eine genügende Aehnlichkeit unter den Reihen vorhanden ist. Warum die Silicate zum Vergleiche gewählt wurden, geht aus dem Folgenden hervor:

c) *Eine Vergleichung der Curven von Oleaten mit solchen Salzen, bei denen Hydrolyse bereits nachgewiesen ist, nämlich den Silicaten.* Für die Silicate fand Hr. F. Kohlrausch[1]) einen anormalen Gang der Curven, sowie sehr schnelles Ansteigen ihrer molecularen Leitvermögen, welches er auch auf hydrolytische Spaltung zurückführt.

In Fig. 5 zeichnete ich zur Uebersicht zwei Curven von Silicaten ein; abgesehen vom Minimum der Oleate passen sich unsere Oleatcurven dem Gange derjenigen der Silicate an. Wir dürfen übrigens um so mehr die Silicate zur Vergleichung heranziehen, als für letztere die *Hydrolyse* sowohl als auch der *colloidale Charakter* der Kieselsäure auch aus Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung[2]) hervorgegangen ist.

Der Gang der Curve des Polysilicates ist für die verdünntesten Lösungen derjenigen der Oleate sehr ähnlich, besitzt aber kein Minimum und fällt deshalb mit zunehnehmender Concentration regelmässig ab bis zu einer noch weit geringeren (um $^1/_3$) Leitfähigkeit für den Gehalt $m = 0{,}4$, als eine äquivalente Kaliumoleatlösung in Wasser besitzt. Sie ist dann etwa so gering wie die Leitfähigkeit von Kalium bez. Natriumoleat in wasserfreiem Methylalkohol. Deshalb habe ich auch die für λ_{18} des Kaliumoleates in Methylalkohol gültige Curve in Fig. 5 graphisch eingetragen.

In verdünntester Lösung zeigen die Oleate auch eine Depression des Leitvermögens, welche in der Fig. 5 punktirt gezeichnet wurde. Diese Eigenthümlichkeit wird bei allen nicht neutral reagirenden Electrolyten beobachtet und als eine Folge der Einwirkung des atmosphärischen Ammoniak- bez. Kohlendioxyds während der Versuche angesehen.

Wie in der Dissertation ausgeführt, liegt nach den obigen Versuchen der Schluss nahe, dass *die antibacterielle Wirkung*

1) F. Kohlrausch, Zeitschr. f. physik. Chem. **12.** p. 777. 1892.

2) Vgl. L. Kahlenberg und A. T. Lincoln, Journal of Physical Chemistry **4.** Nr. 2. 1889.

Digitized by Google

der Oleate(-Seifen) hauptsächlich von der durch die hydrolytische Spaltung gebildeten freien Aetzlauge bez. ihrer Hydroxylionen herrührt.

Kurze Zusammenstellung der wichtigsten Resultate.

1. Eine nahe Beziehung zwischen Fluidität und Leitvermögen besteht in concentrirteren Lösungen nicht.

2. *Die bei methyl- und äthylalkoholischen Lösungen der Oelsäure vorhandenen Maxima der molecularen Leitfähigkeit entsprechen den Minimis der Temperaturcoefficienten und umgekehrt.* Die Oelsäure verhält sich also in dieser Beziehung ganz analog den Anfangsgliedern (Ameisensäure, Essigsäure etc.) der verwandten Methanreihe.

3. *Wässerige Lösungen von Oleaten besitzen Minima der molecularen Leitfähigkeit, nicht aber die reinalkoholischen Lösungen derselben Salze.*

4. *Der anormale Curvengang der Oleate ist durch hydrolytische Spaltung hervorgerufen.*

5. *Durch die in wässerigen Lösungen eintretende Hydrolyse spaltet sich das ölsaure Natron zunächst in saures, colloidales Oleat und Natronlauge, wie der kleine Temperaturcoefficient in der Nähe der Minimumlage der Curve für λ zu $m^{1/4}$ beweisst; bei starker Verdünnung entsteht freie sich ausscheidende Oelsäure und Natriumhydroxyd.*

6. *Ein Beweis für die von manchen Forschern angenommene Existenz basischer ölsaurer Salze konnte nicht erbracht werden.*

Meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. E. Wiedemann möchte ich an dieser Stelle für sein Wohlwollen, die Anregung und mannichfache Unterstützung, welche er mir hinsichtlich der Ausführung dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen ehrerbietigsten Dank aussprechen.

Auch den Herren Privatdocenten Dr. G. C. Schmidt und Dr. Th. H. Simon, sowie Hrn. Dr. E. Müller bin ich für die freundliche Ertheilung von Rathschlägen und das Interesse am Fortgange der Arbeit zu herzlichem Danke verpflichtet.

(Eingegangen 25. October 1898.)

Digitized by Google

5. *Zur Theorie der magneto-optischen Erscheinungen; von W. Voigt.*

Die neuesten Entdeckungen über die Einwirkungen eines Magnetfeldes auf selectiv absorbirende Körper, insbesondere der Zeeman-Effect, haben gezeigt, dass die Umstände, von denen die Absorptionen abhängen, von magnetischen Kräften wesentlich beeinflusst werden können. Sie führen zu dem Schlusse, dass eine *umfassende* Theorie der magneto-optischen Erscheinungen nur durch eine angemessene Erweiterung der Gleichungen für die selective Absorption zu gewinnen sei. Eine solche Erweiterung, die zu besonders einfachen Endformeln führt, habe ich an einer anderen Stelle mitgetheilt.[1]) Eine etwas abweichende Durchführung desselben Gedankens, die, obwohl mitunter minder einfach in den — mit den früheren übrigens im Wesentlichen gleichwerthigen — Endformeln, Vorzüge anderer Art besitzt, will ich im Folgenden geben und dabei als Ausgangspunkt dasjenige System von Gleichungen benutzen, welches auf einer von Hertz herrührenden Grundlage Hr. Drude[2]) abgeleitet hat.

1. Die Hertz'schen Gleichungen der Elektrodynamik lauten bekanntlich, wenn X, Y, Z und L, M, N die Componenten der elektrischen und der magnetischen Kräfte K und P, dagegen $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ und $\mathfrak{L}, \mathfrak{M}, \mathfrak{N}$ die Componenten der elektrischen und der magnetischen Polarisationen $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{P}$ bezeichnen, und v die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum bedeutet:

$$(1) \qquad \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial t} = v\left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}\right), \qquad \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} = v\left(\frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z}\right),$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots$$

Hierin ist bei langsamen Veränderungen

$$\mathfrak{L} = \mu L, \ \ldots, \qquad \mathfrak{X} = \varepsilon X, \ \ldots$$

unter μ und ε die magnetische und die elektrische Permeabilität verstanden; bei so schnellen Aenderungen, wie sie den Licht-

1) W. Voigt, Gött. Nachr. Heft 4, p. 329. 1898.
2) P. Drude, Wied. Ann. 48. p. 512. 1893.

Digitized by Google

schwingungen entsprechen, ist μ für alle Körper merklich gleich Eins, ε aber eine complicirte Function der Schwingungsperiode τ. Zur Erklärung und Ableitung dieser letzteren Abhängigkeit kann man annehmen, dass in den ponderabeln Körpern die Componenten $\mathfrak{X}, \mathfrak{Y}, \mathfrak{Z}$ je aus dem auf den freien Aether bezüglichen Glied X, Y, Z und einer Reihe anderer $\mathfrak{X}_h, \mathfrak{Y}_h, \mathfrak{Z}_h$ bestehen, die den Zustand der ponderabeln Materie charakterisiren, also setzen:

$$(2) \quad \mathfrak{X} = X + \sum \mathfrak{X}_h, \quad \mathfrak{Y} = Y + \sum \mathfrak{Y}_h, \quad \mathfrak{Z} = Z + \sum \mathfrak{Z}_h.$$

Jedes Tripel $\mathfrak{X}_h, \mathfrak{Y}_h, \mathfrak{Z}_h$ bestimmt eine Vectorgrösse $\mathfrak{R}_h$, die eine selbständige Qualität der ponderabeln Molecüle in die Formeln einführt und kurz als ein elektrischer Hülfsvector bezeichnet werden mag.

Zu einer Darstellung der Erscheinungen der selectiven Absorption gelangt man dann, wenn man die $\mathfrak{X}_h, \mathfrak{Y}_h, \mathfrak{Z}_h$ folgenden Bedingungen unterwirft

$$(3) \quad \mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} = \varepsilon_h X,$$

. . . . . .

wobei sämmtliche Constanten a_h, b_h, ε_h positiv sind. Für langsame Zustandsänderungen oder für den Fall des Gleichgewichtes wird

$$\mathfrak{X} = X(1 + \sum \varepsilon_h), \ \ldots$$

es tritt also $1 + \sum \varepsilon_h$ an die Stelle der elektrischen Permeabilität ε.

Ist der betrachtete Körper einem Magnetfelde von der Stärke R ausgesetzt, so werden wir dessen Einfluss in den Gleichungen (3) zum Ausdruck zu bringen suchen, da diese die Einwirkung der *ponderabeln* Theile auf die Lichtbewegung aussprechen, und das Vorhandensein von dergleichen die Vorbedingung für das Zustandekommen der magneto-optischen Erscheinungen zu sein scheint. Bezeichnet man die Componenten der Feldstärke R mit A, B, C und beschränkt sich auf in diesen lineare Glieder, so verlangt die Symmetrie der Gleichungen (3), dass in ihrer Erweiterung die A, B, C nur mit den Componenten U, V, W irgend eines anderen Vectors verbunden, und zwar in den Combinationen

$$CV - BW, \quad AW - CU, \quad BU - AV$$

Digitized by Google

auftreten; man wird dabei für U, V, W passend irgend einen Differentialquotienten der Vectorcomponenten $\mathfrak{X}_h$, $\mathfrak{Y}_h$, $\mathfrak{Z}_h$ wählen können. *Welchen* man bevorzugt, hat für die Endresultate geringere Bedeutung; es ist also einigermaassen willkürlich, wenn wir setzen

$$U = \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t}, \qquad V = \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t}, \qquad W = \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t}.$$

Unsere Gleichungen (3) werden hierdurch erweitert zu

$$(4) \quad \mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} + c_h \left(C \frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} - B \frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} \right) = \varepsilon_h X,$$

. . . . . .

wobei die c_h die Constanten des magneto-optischen Effectes darstellen; das neue System zeigt, dass bei verschwindendem ε_h, und somit bei verschwindender Wechselwirkung mit den elektrischen Kräften, die Vectoren $\mathfrak{R}_h$ gewisser Eigenschwingungen fähig sind, bei denen conservative und nicht-conservative Kräfte ins Spiel treten.[1]) Dass die Wirkung des Feldes R sich dabei als *conservativ* herausstellt, giebt eine gewisse nachträgliche Begründung für die oben getroffene Verfügung; denn dass ein vollkommen durchsichtiger Körper im Magnetfeld absorbirend werden könnte, ist jedenfalls aus den bisherigen Beobachtungen nicht zu schliessen.

Bei den Anwendungen der obigen Formeln wollen wir die Z-Axe mit der Richtung der Feldstärke R zusammenfallen lassen, auch die magnetischen Componenten aus (1) mit Hülfe der für Lichtschwingungen geltenden Beziehungen

$$\mathfrak{L} = L, \quad \mathfrak{M} = M, \quad \mathfrak{N} = N$$

eliminiren. Wir erhalten dann als Grundlage der weiteren Rechnung folgende Formelsysteme:

1) Eine Erweiterung ähnlicher Art, aber ohne Einführung absorbirender Kräfte, hat auf Grund von Vorstellungen, wie sie Hr. H. A. Lorentz vertritt, Hr. Fitzgerald (Proc. Roy. Soc. **63.** p. 31. 1898) vorgenommen. Ich hatte hiervon bei meiner ersten Publication noch keine Kenntniss. Hr. Fitzgerald zieht indessen aus seinem Ansatz nur einen speciellen Schluss über den parallel den Kraftlinien eintretenden Zeemaneffect.

Digitized by Google

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{\partial^2 \mathfrak{X}}{\partial t^2} &= v^2\left(\Delta X - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial X}{\partial x}+\frac{\partial Y}{\partial y}+\frac{\partial Z}{\partial z}\right)\right),\\ \frac{\partial^2 \mathfrak{Y}}{\partial t^2} &= v^2\left(\Delta Y - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial X}{\partial x}+\frac{\partial Y}{\partial y}+\frac{\partial Z}{\partial z}\right)\right),\\ \frac{\partial^2 \mathfrak{Z}}{\partial t^2} &= v^2\left(\Delta Z - \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial X}{\partial x}+\frac{\partial Y}{\partial y}+\frac{\partial Z}{\partial z}\right)\right); \end{aligned}\right.$$

$$(6)\quad \left\{\begin{aligned} \mathfrak{X}_h + a_h\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h\frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} + c_h R\frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} &= \varepsilon_h X,\\ \mathfrak{Y}_h + a_h\frac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} + b_h\frac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2} - c_h R\frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} &= \varepsilon_h Y,\\ \mathfrak{Z}_h + a_h\frac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} + b_h\frac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2} &= \varepsilon_h Z. \end{aligned}\right.$$

2. Als *ersten Hauptfall* betrachten wir die Fortpflanzung einer ebenen, homogenen Welle parallel mit den Kraftlinien des constanten Magnetfeldes.

Hier kann man für X, Y, Z und alle $\mathfrak{X}_h$, $\mathfrak{Y}_h$, $\mathfrak{Z}_h$ den reellen oder den imaginären Theil je einer Function von der Form

$$\mathfrak{A}\, e^{i(t-\varepsilon/o)/\vartheta}$$

setzen, worin $\mathfrak{A}$ eine complexe Constante bedeutet,

$$(7)\qquad o = \omega/(1 - i\varkappa)$$

die sogenannte complexe Fortpflanzungsgeschwindigkeit, ω die reelle Geschwindigkeit, $\varkappa$ den Absorptionsindex darstellt, und

$$\vartheta = \tau/2\pi$$

ist, unter τ die Periode der Schwingung verstanden.

Rechnet man direct mit diesen complexen Ausdrücken für alle Vectorcomponenten, so liefert das Formelsystem (5)

$$(8)\qquad \mathfrak{X} = \left(\frac{v}{o}\right)^2 X,\quad \mathfrak{Y} = \left(\frac{v}{o}\right)^2 Y,\quad \mathfrak{Z} = 0;$$

dagegen folgt aus (6):

$$(9)\quad \left\{\begin{aligned} \mathfrak{X}_h\Theta_h + i\mathfrak{Y}_h\Phi_h &= \varepsilon_h\vartheta^2 X,\\ \mathfrak{Y}_h\Theta_h - i\mathfrak{X}_h\Phi_h &= \varepsilon_h\vartheta^2 Y,\\ \mathfrak{Z}_h\Theta_h &= \varepsilon_h\vartheta^2 Z, \end{aligned}\right.$$

wobei ist:

$$(10)\qquad \Theta_h = \vartheta^2 + ia_h\vartheta - b_h,\quad \Phi_h = c_h R\vartheta.$$

Digitized by Google

Die letzten Formeln (8) und (9) führen auf das Verschwinden von $\mathfrak{Z}$, Z und aller $\mathfrak{Z}_h$, daher auch auf streng transversale Schwingungen.

Die ersten beiden Gleichungen (8) und (9) liefern dagegen nach einfacher Rechnung:

$$(11)\quad \begin{cases} X\left(\left(\frac{v}{o}\right)^2 - 1 - \sum \frac{\varepsilon_h \Theta_h \vartheta^2}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2}\right) = -iY \sum \frac{\varepsilon_h \Phi_h \vartheta^2}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2}, \\ Y\left(\left(\frac{v}{o}\right)^2 - 1 - \sum \frac{\varepsilon_h \Theta_h \vartheta^2}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2}\right) = +iX \sum \frac{\varepsilon_h \Phi_h \vartheta^2}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2}. \end{cases}$$

Parallel den Kraftlinien des Feldes pflanzen sich hiernach zwei circularpolarisirte Wellen mit entgegengesetzter Rotationsrichtung fort; ihre complexen Geschwindigkeiten o sind gegeben durch die Gleichung:

$$(12)\qquad \left(\frac{v}{o_\pm}\right)^2 = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2}{\Theta_h \pm \Phi_h}.$$

Beurtheilt man den Sinn der Rotation von der $+Z$-Axe aus, so gehört das obere Vorzeichen in dem Ausdrucke rechts der positiv, das untere der negativ rotirenden Welle zu; demgemäss ist auch o^2 mit dem Index $\pm$ versehen.

Durch Sonderung des Reellen und des Imaginären ergiebt sich aus (12):

$$(13)\quad \left(\frac{v^2}{\omega_\pm}\right)^2 (1 - \varkappa_\pm^2) = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2 (\vartheta^2 - b_h \pm c_h R\vartheta)}{(\vartheta^2 - b_h \pm c_h R\vartheta)^2 + a_h^2 \vartheta^2},$$

$$(14)\qquad 2\varkappa_\pm \left(\frac{v}{\omega_\pm}\right)^2 = \sum \frac{\varepsilon_h a_h \vartheta^2}{(\vartheta^2 - b_h \pm c_h R\vartheta)^2 + a_h^2 \vartheta^2},$$

oder bei Voraussetzung kleiner Absorption und bei Einführung der neuen Bezeichnungen:

$$(15)\qquad b_h = \vartheta_h'^2, \quad a_h = \vartheta_h', \quad v / \omega_\pm = n_\pm$$

auch

$$(16)\quad n_\pm^2 = \left(\frac{v}{\omega_\pm}\right)^2 = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2 (\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2} \pm c_h R\vartheta)}{(\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2} \pm c_h R\vartheta)^2 + \vartheta_h'^2 \vartheta^2},$$

$$(17)\quad 2\varkappa_\pm n_\pm^2 = 2\varkappa_\pm \left(\frac{v}{\omega_\pm}\right)^2 = \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta_h' \vartheta^2}{(\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2} \pm c_h R\vartheta)^2 + \vartheta_h'^2 \vartheta^2}.$$

Digitized by Google

Die Drehung χ, welche die Polarisationsebene einer ebenen Welle bei Zurücklegung einer Strecke l erfährt, ist allgemein gegeben durch

$$\chi = \frac{\pi l}{\tau}\left(\frac{1}{\omega_-} - \frac{1}{\omega_+}\right); \tag{18}$$

bei kleinen Differenzen von ω_- und ω_+ geht dies über in

$$\chi = \frac{\omega_0 l}{4\vartheta}\left(\frac{1}{\omega_-^2} - \frac{1}{\omega_+^2}\right), \tag{19}$$

wobei gesetzt werden kann:

$$\frac{2}{\omega_0^2} = \frac{1}{\omega_+^2} + \frac{1}{\omega_-^2}. \tag{20}$$

Für den idealen Grenzfall absolut durchsichtiger Medien sind alle a_h bez. ϑ_h' gleich Null zu setzen; es wird hier also nach (16) und (17) $\varkappa = 0$ und

$$n_\pm^2 = \left(\frac{v}{\omega_\pm}\right)^2 = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2}{\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2} \pm c_h R\vartheta}, \tag{21}$$

Soweit die $c_h R\vartheta$ klein neben den $\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2}$ sind, kann man hierfür auch schreiben:

$$n_\pm^2 = \left(\frac{v}{\omega_\pm}\right)^2 = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2}{\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2}}\left(1 \mp \frac{c_h R\vartheta}{\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2}}\right). \tag{22}$$

Hieraus folgt dann gemäss (19):

$$\chi = \frac{\omega_0 l R \vartheta^2}{2v^2} \sum \frac{\varepsilon_h c_h}{(\vartheta^2 - \vartheta^{o2})^2}, \tag{23}$$

Nun ist ω_0 nach (20) und (22) gleich der dem Medium ausserhalb des Magnetfeldes zugehörigen Geschwindigkeit, also gegeben durch:

$$n_o^2 = \left(\frac{v}{\omega_o}\right)^2 = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2}{\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2}}; \tag{24}$$

deshalb gilt auch:

$$n_o \frac{d n_o}{d\vartheta} = -\sum \frac{\varepsilon_h \vartheta \vartheta_h^{o2}}{(\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2})^2}. \tag{25}$$

Ist dem betrachteten Körper nur eine Molecülqualität und somit nur ein Hülfsvector $\mathfrak{R}_h$ eigen, so reducirt sich in den

Digitized by Google

vorstehenden Gleichungen jede Summe auf ein einziges Glied, und es resultirt aus (23) und (25) die Beziehung

$$\chi = klR\vartheta \frac{dn_o}{d\vartheta}, \tag{26}$$

in der k eine Constante bezeichnet. Diese Formel stimmt mit einem von H. Becquerel aufgestellten und durch Beobachtungen über magnetische Drehung der Polarisationsebene nahe bestätigten Gesetz überein.[1])

Die obigen Gleichungen sind in Strenge nur auf absolut durchsichtige Medien anwendbar; sie bleiben indessen angenähert richtig auch für absorbirende Medien in Spectralbereichen geringer Absorption. —

Die allgemeine Formel (17) ergiebt bei absorbirenden Körpern ausserhalb des Magnetfeldes Absorptionsstreifen in der Umgebung von $\vartheta = \vartheta_h^o$, die um so schmäler sind und um so genauer an die bezeichnete Stelle fallen, je kleiner ϑ_h' neben ϑ_h^o ist. Die Grösse von $n_o^2 \varkappa_o$ wird bei sehr kleinem $\vartheta_h' / \vartheta_h^o$ im Absorptionsstreifen selbst mit $\varepsilon_h / \vartheta_h'$ proportional.

Zur Untersuchung der Umgebung eines Absorptionsstreifens i setzen wir $\vartheta - \vartheta_i^o = \delta$ und vernachlässigen δ, sowohl neben jedem einzelnen ϑ_h^o, als neben jeder der Differenzen $\vartheta_i^o - \vartheta_h^o$.

Sind die $c_h R$ von ähnlicher Grössenordnung, wie δ so reducirt sich jede der obigen Summen auf das dem Absorptionsstreifen (i) entsprechende Glied, und wir erhalten bei immer noch mässig angenommener Absorption, also kleinem $\varkappa$, aus (16) und (17)

$$n_\pm^2 = \left(\frac{v}{\omega_\pm}\right)^2 = 1 + \frac{\varepsilon_i \vartheta_i^o \left(2\delta \pm c_i R\right)}{\left(2\delta \pm c_i R\right)^2 + \vartheta_i'^2}, \tag{27}$$

$$2\varkappa_\pm n_\pm^2 = 2\varkappa_\pm \left(\frac{v}{\omega_\pm}\right)^2 = \frac{\varepsilon_i \vartheta_i' \vartheta_i^o}{\left(2\delta \pm c_i R\right)^2 + \vartheta_i'^2}. \tag{28}$$

Nach der zweiten Formel fällt der Absorptionsstreifen für die positiv rotirende Welle jetzt nach $\delta = -\frac{1}{2} c_i R$, d. h. $\vartheta = \vartheta_i^o - \frac{1}{2} c_i R$, der für die negativ rotirende Welle nach $\delta = +\frac{1}{2} c_i R$, d. h. $\vartheta = \vartheta_i^o + \frac{1}{2} c_i R$. Eine einfallende Welle natürlichen Lichtes wird beide Streifen nebeneinander ergeben.[2])

1) H. Becquerel, Compt. rend. 125. p. 679. 1896.

2) Statt an die Formel (28) für $\varkappa$ kann man übrigens die Betrachtung auch an die Gleichung (27) für v/ω anknüpfen, wenn man nur die Regel

Digitized by Google

Damit ist das inverse Zeeman'sche Phänomen in dem ersten Hauptfall für solche Medien, die dessen einfachste Gestaltung zeigen, wie z. B. Natriumdampf, erklärt.[1]) Da die Constante c_i für jeden Absorptionsstreifen desselben Körpers einen anderen positiven oder negativen Werth haben kann, so können die Zerlegungen der einzelnen Linien in demselben Magnetfelde verschiedene Beträge und verschiedenen Charakter haben. Für Natriumdampf ergiebt die Beobachtung des Rotationssinnes das Vorzeichen der c_i für beide Absorptionsstreifen positiv; die Messung der Abstände der beiden Componentenpaare erweist die Grösse der beiden c_i als verschieden.

Auf complicirtere Fälle werden wir weiter unten eingehen.

Für den Drehungswinkel χ der Polarisationsebene linearpolarisirten Lichtes ergiebt die Combination der Formeln (19) und (27)

$$\chi = \frac{\omega_0 l \varepsilon_i c_i R}{2 v^2} \cdot \frac{(4\delta^2 - c_i^2 R^2 - \vartheta_i'^2)}{(4\delta^2 - c_i^2 R^2 - \vartheta_i'^2)^2 + 16\,\delta^2 \vartheta_i'^2}. \tag{29}$$

Da in dem Ausdrucke rechts die neben ϑ_i^0 als Grössen erster Ordnung betrachteten Glieder $c_i R$, δ und ϑ_i' sowohl im Zähler, als im Nenner in der zweiten Potenz auftreten, so ergiebt diese Gleichung, mit Formel (23) verglichen, dass in der Nähe eines schmalen Absorptionsstreifens magnetische Drehungen der Polarisationsebene von sonst nicht beobachteter Grössenordnung auftreten.

Dies ist das Resultat der schönen Beobachtungen der Herren Macaluso und Corbino[2]), welche von Hrn. Becquerel[3]) bestätigt worden sind. Die obige Gleichung stellt die wahrgenommenen Erscheinungen bis in jedes Detail dar.[4])

---

benutzt, dass bei *kleinem* ϑ_i' der Absorptionsstreifen (i) dahin fällt, wo bei *verschwindendem* ϑ_i' die Grösse $(v/\omega)^2$ *unstetig* wird. Vgl. z. B. die oben citirte Arbeit von Fitzgerald.

1) Eine andere Erklärung versucht Hr. H. Becquerel (Compt. rend. 125. p. 679. 1896) auf Grund der Annahme von Molecularwirbeln zu geben.

2) D. Macaluso u. O. M. Corbino, Compt. rend. 127. p. 548. 1898.

3) H. Becquerel, Compt. rend. 127. p. 647. 1898.

4) W. Voigt, Göttinger Nachr. Heft 4, p. 349. 1898. Die dort gegebenen Formeln unterscheiden sich von den obigen nur durch die Bedeutung des constanten Factors.

Digitized by Google

Bei mässiger Entfernung von dem Absorptionsstreifen, d. h., wenn $2\,\delta$ gross neben $c_i\,R$ und ϑ_i' ist, reducirt sich (29) auf

$$\chi = \frac{\omega_0\, l\, \varepsilon_i\, c_i\, R}{8\, v^2\, \delta^2}\,. \tag{30}$$

Nach dieser Formel hat die Drehung in dem ganzen betrachteten Bereich den gleichen Sinn, und zu beiden Seiten des Absorptionsstreifens in gleichen Entfernungen δ die gleiche Grösse; sowohl ihr absoluter Betrag, als ihr Gefälle nimmt mit wachsendem δ ab. Dass die genannten Beobachter die Drehung im Sinne des magnetisirenden Stromes fanden, bestimmt das Vorzeichen der c_i für die beiden Natriumlinien positiv, was mit den Resultaten der Zeeman'schen Beobachtungen übereinstimmt. Die absolute Grösse von χ wächst ausserdem mit der Feldstärke und mit der für die Absorption charakteristischen Constante ε_i.

In grösserer Nähe des Absorptionsstreifens ist die allgemeine Formel (29) zu benutzen. Sie ergiebt ein Verschwinden des Drehungswinkels χ für

$$4\,\delta^2 = c_i^2\, R^2 + \vartheta_i'^2\,, \tag{31}$$

Maxima und Minima von χ ausser für $\delta = 0$ auch für

$$4\,\delta^2 = c_i^2\, R^2 + \vartheta_i'^2 \pm 2\,\vartheta_i' \sqrt{c_i^2\, R^2 + \vartheta_i'^2}\,.$$

Da $4\,\delta^2 = c_i^2\, R^2$ sehr nahe die Orte der beiden Absorptionsstreifen angiebt, in die der zuvor bei $\delta = 0$ gelegene durch die Wirkung des Feldes zerlegt wird, und da bei den citirten Beobachtungen jene beiden Streifen nicht gesondert erschienen, so kommen für uns von den durch die letzte Formel bestimmten nur die Werthe $4\,\delta^2 > c_i^2\, R^2$ in Betracht.

$$4\,\delta^2 = c_i^2\, R^2 + \vartheta_i'^2 + 2\,\vartheta_i' \sqrt{c_i^2\, R^2 + \vartheta_i'^2} \tag{32}$$

bestimmt aber augenscheinlich die Lage *maximaler* Drehungen χ.

Die durch (31) gegebenen Stellen verschwindender Drehung sind nicht beobachtet worden, was dahin gedeutet werden muss, dass bei den betreffenden Versuchen ϑ_i' eine sehr kleine Grösse gewesen ist. Wenn trotzdem — wie es nach dem Folgenden scheint — die Stellen maximaler Drehungen wahrgenommen werden konnten, so muss nach (32) bei den benutzten Feldstärken $c_i\,R$ gross gegen ϑ_i' gewesen sein.

Digitized by Google

Für den Betrag χ der maximalen Drehung liefert eine einfache Rechnung

$$\chi = \frac{\omega_0 l \varepsilon_i c_i R}{8 v^2 \vartheta_i' (l^2 c_i^2 R^2 + \vartheta_i'^2 + \vartheta_i'')}; \tag{33}$$

dieser Werth ist bei gegen $c_i R$ kleinem ϑ_i' von der Feldstärke fast unabhängig. Dass die Herren Macaluso und Corbino für die grösste beobachtete Drehung am Rande des Absorptionsstreifens eine Unabhängigkeit von der Feldstärke gefunden haben, ist sonach in bester Uebereinstimmung mit der Theorie.

Auch die gefundene Unabhängigkeit der maximalen Drehung von der Breite der Absorptionsstreifen lässt sich als mit der Theorie im Einklang erweisen, doch mag dies der Kürze wegen hier unterbleiben.[1]) Ebenso genüge die einfache Bemerkung, dass auch der Polarisationszustand des Lichtes in dem Bereiche merklicher Absorption durch die Theorie richtig angegeben wird.

Ein gewisses Interesse besitzt noch der Werth des Drehungswinkels χ für die ausserhalb des Feldes maximal absorbirte Farbe, d. h. für $\delta = 0$. Hier liefert die Gleichung (29)

$$\chi^0 = \frac{\omega_0 l \varepsilon_i c_i R}{2 v^2 (c_i^2 R^2 + \vartheta_i'^2)}. \tag{34}$$

Diese Drehung nimmt für $c_i R_i = \vartheta_i'$ ein Maximum an, dessen Werth ist

$$\chi^0 = \frac{\omega_0 l \varepsilon_i}{4 v^2 c_i R_i}. \tag{35}$$

Aus (28) folgt für $\delta = 0$

$$2 \varkappa^0 n^{0\,2} = \frac{\varepsilon_i \vartheta_i' \vartheta_i^0}{c_i^2 R + \vartheta_i'^2}, \tag{36}$$

und die Combination von (34) und (36) liefert

$$\chi^0 = n^0 \varkappa^0 \frac{l c_i R}{v \vartheta_i' \vartheta_i^0}; \tag{37}$$

für den Fall $c_i R = \vartheta_i'$, der der maximalen Drehung entspricht, folgt hieraus

$$\chi^0 = \frac{n^0 \varkappa^0 l}{v \vartheta_i^0} = \frac{2 \pi n^0 \varkappa^0 l}{\lambda^0}, \tag{38}$$

wobei λ^0 die der maximal absorbirten Farbe im freien Aether entsprechende Wellenlänge darstellt. Nun reducirt sich be-

1) Vgl. W. Voigt, Gött. Nachr. Heft 4, p. 353. 1898.

Digitized by Google

kanntlich durch Absorption eine anfängliche Amplitude a_o längs eines Weges l auf

$$a_l = a_o e^{-\frac{2\pi n^0 \varkappa^0 l}{\lambda_0}}; \tag{39}$$

es folgt sonach für die maximale Drehung der einfache Satz

$$\chi^0 = \log(a_o/a_l). \tag{40}$$

3. Den *zweiten Hauptfall* stellt die Fortpflanzung ebener homogener Wellen in einer zu den Kraftlinien normalen Richtung, etwa parallel zur X-Axe dar. Setzt man hier für X, Y, Z und die $\mathfrak{X}_h$, $\mathfrak{Y}_h$, $\mathfrak{Z}_h$ Functionen von der Form

$$\mathfrak{A} e^{i(t-x/v)/\vartheta}$$

ein, wobei $\mathfrak{A}$, v, ϑ die frühere Bedeutung haben, so erhält man aus (5)

$$\mathfrak{X} = 0, \quad \mathfrak{Y} = \left(\frac{v}{o}\right)^2 Y, \quad \mathfrak{Z} = \left(\frac{v}{o}\right)^2 Z; \tag{41}$$

aus (6) folgt das frühere System (9).

Die Beziehung $\mathfrak{X} = 0$, d. h. $X + \sum \mathfrak{X}_h = 0$ lässt sich hier aber nicht, wie p. 348 die analoge Formel $\mathfrak{Z} = 0$, bez. $Z + \sum \mathfrak{Z}_h = 0$, dadurch erfüllen, dass X und alle $\mathfrak{X}_h$ gleich Null gesetzt werden, da sonst nach den Gleichungen (9) auch Y und alle $\mathfrak{Y}_h$ gleich Null sein müssten, was ersichtlich keinen Sinn hat.

Man muss demnach das etwas befremdliche Resultat annehmen, dass bei dem betrachteten Vorgang, trotz nicht verschwindender elektrischer Kraft X, die parallele elektrische Polarisation $\mathfrak{X}$ dauernd gleich Null ist, dabei aber aus verschiedenen Theilen von physikalischer Bedeutung besteht, die einzeln nicht verschwinden.

Die beiden ersten Formeln (41) und (9) liefern hier

$$\begin{cases} X\left(1 + \sum \frac{\varepsilon_h \Theta_h \vartheta^2}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2}\right) = i Y \sum \frac{\varepsilon_h \Phi_h \vartheta^2}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2}, \\ Y\left(\left(\frac{v}{o}\right)^2 - 1 - \sum \frac{\varepsilon_h \Theta_h \vartheta^2}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2}\right) = i X \sum \frac{\varepsilon_h \Phi_h \vartheta^2}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2}; \end{cases} \tag{42}$$

während aus den letzten folgt

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 - 1 - \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2}{\Theta_h} = 0. \tag{43}$$

Hieraus ergiebt sich, dass in den betrachteten Fällen die X- und Y-Componente der elektrischen Kraft eine elliptische

Digitized by Google

Schwingung mit beiläufig sehr kleiner longitudinaler Componente X bilden; ihre complexe Geschwindigkeit o_y ist gegeben durch

$$(44)\quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{v}{o_y}\right)^2 = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \Theta_h \vartheta^2}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2} - \frac{\left(\sum \frac{\varepsilon_h \Phi_h \vartheta^2}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2}\right)^2}{1 + \sum \frac{\varepsilon_h \Theta_h \vartheta^2}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2}}. \end{array} \right.$$

Dagegen besitzt die Z-Componente eine complexe Fortpflanzungsgeschwindigkeit o_z, bestimmt durch

$$(45)\quad \left(\frac{v}{o_z}\right)^2 = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2}{\Theta_h};$$

da hiernach o_z von der Wirkung der Feldstärke R ersichtlich ganz unabhängig ist, so wird weder die reelle Geschwindigkeit ω_z, noch der Absorptionsindex $\varkappa_z$ der parallel den Kraftlinien des Magnetfeldes schwingenden Componente der elektrischen Kraft durch die magnetische Einwirkung geändert. —

Für absolut durchsichtige Medien sind alle ϑ_h' gleich Null und $o_y = \omega_y$; man erhält dann

$$(46)\quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{v}{\omega_y}\right)^2 = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h (\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2})\, \vartheta^2}{(\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2})^2 - c_h^2 R^2 \vartheta^2} - \frac{\left(\sum \frac{\varepsilon_h c_h R \vartheta^2}{(\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2})^2 - c_h^2 R^2 \vartheta^2}\right)^2}{1 + \sum \frac{\varepsilon_h (\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2})\, \vartheta^2}{(\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2})^2 - c_h^2 R^2 \vartheta^2}}. \\ \left(\frac{v}{\omega_z}\right)^2 = 1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2}{\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2}}. \end{array} \right.$$

ω_y ist sonach von der Feldstärke nicht unabhängig, aber ihr Einfluss tritt, soweit man $c_h R \vartheta$ als ein Glied erster Ordnung neben $\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2}$ betrachten darf, nur in Gliedern *zweiter* Ordnung auf. Die Formel (46) gilt angenähert auch in Spectralbereichen höherer Durchsichtigkeit bei selectiv absorbirenden Körpern.

Ich habe, zusammen mit Hrn. Wiechert, zu entscheiden versucht, ob sich die Verschiedenheit der Geschwindigkeiten ω_y und ω_z, d. h. also die durch die Theorie verlangte Doppelbrechung eines im sichtbaren Spectrum fast durchsichtigen Körpers in der Richtung normal zu den Kraftlinien bei möglichst günstigen Umständen zu einer merklichen Stärke steigern lässt.

Die Beobachtung betraf die Phasendifferenz Δ, welche die Componenten einer unter 45° Azimuth gegen die Kraftlinien polarisirten Welle beim Durchgang durch einen magnetisch-activen Körper senkrecht zu den Kraftlinien gewinnen.

Digitized by Google

Drückt Δ die Verzögerung der Componente Y gegen die Componente Z aus, so gilt die Formel

$$\Delta = \frac{2\pi}{\tau}\left(\frac{1}{\omega_y} - \frac{1}{\omega_z}\right), \tag{47}$$

die sich bei kleinen Unterschieden zwischen ω_y und ω_z auf

$$\Delta = \frac{l\,\omega_o}{2\,\vartheta}\left(\frac{1}{\omega_y^2} - \frac{1}{\omega_z^2}\right) \tag{48}$$

reducirt, wobei ω_o eine mittlere Geschwindigkeit bezeichnet.

Für die Beobachtungen hat mir die Firma Carl Zeiss in Jena ein Parallelepiped aus schwerstem Flintglas von 6 cm Länge, 3 cm Breite und 0,4 cm Dicke hergestellt, dessen zur Länge genau normale Flächenpaare sorgsam polirt und bis auf zwei diagonal einander gegenüberliegende Rechtecke versilbert waren. Dies Präparat wurde mit der Dicke parallel zu den Kraftlinien zwischen die Polschuhe eines starken Elektromagneten gebracht, die so eingerichtet waren, dass ein homogenes Feld von etwa 4×8 cm Querschnitt und 0,5 cm Dicke entstand. Eine Welle linear polarisirten Lichtes durchlief mit Hülfe von Reflexionen an den Endflächen das Glaspräparat 14 bis 16 mal, passirte ausserdem einen Babinet'schen Quarzdoppelkeil und gelangte durch einen Analysator ins Auge. Einer der Interferenzstreifen des Doppelkeiles wurde in die Mitte des kleinen Gesichtsfeldes gebracht, und hierauf der Elektromagnet erregt. Bei einer Feldstärke von ca. 13000 absoluten Einheiten schien in der That eine kleine Verschiebung des Streifens einzutreten, doch lag dieselbe jedenfalls ganz an der Grenze des überhaupt Wahrnehmbaren. —

Die erschöpfende Discussion der allgemeinen, für absorbirende Körper geltenden Formel (44) ist höchst umständlich. Handelt es sich nur um die Veränderungen vorhandener sehr feiner Absorptionsstreifen im Magnetfelde, so kann man von der in Anm. 2 auf p. 351 gemachten Bemerkung Gebrauch machen und die entsprechenden Veränderungen der Unstetigkeitsstellen von $(v/\omega)^2$ bei verschwindender Absorption untersuchen, somit an die erste Formel (46) anknüpfen. Wirkt kein Magnetfeld, ist also R gleich Null, so verschwindet das letzte Glied dieser Formel und die Nenner des zweiten werden zu $\vartheta^2 - \vartheta_h^{o2}$. Somit wird $(v/\omega_y)^2$ unstetig und findet sich

Digitized by Google

ein Absorptionsstreifen, wo einer dieser Nenner durch Null hindurchgeht. In ähnlicher Weise bestimmen die durch die Wirkung des Magnetfeldes *veränderten* Nenner die *veränderten* Absorptionsstreifen.

Das letzte Glied der betreffenden Formel wird infolge des in seinem Zähler stehenden Ausdruckes an denselben Stellen unstetig, wie das zweite. Ausserdem kann es infolge des in seinem Nenner auftretenden Gliedes unstetig werden; aber dieses hat mit der von uns untersuchten Erscheinung nichts zu thun. Uebrigens hat das ganze dritte Glied der Formel wegen des im Zähler stehenden R^2 im allgemeinen einen neben Eins äusserst kleinen Werth.

Für das weitere setzen wir in beide Formeln (46)

$$\vartheta - \vartheta_i^{\circ} = \delta$$

und vernachlässigen δ neben jedem ϑ_h° und neben jeder Differenz $\vartheta_i^{\circ} - \vartheta_h$; dann gelten die aus (46) entstehenden Formeln in solcher Nähe des Absorptionsstreifens (i), dass ϑ'^2 neben δ^2 vernachlässigt werden kann. Man erhält, da sich unter diesen Umständen die Summen in (46) auf je ein Glied reduciren:

$$(49)\quad \begin{cases} \left(\dfrac{v}{\omega_y}\right)^2 = 1 + \dfrac{2\,\varepsilon_i\,\vartheta_i^{\circ}\,\delta}{4\,\delta^2 - c_i^2 R^2} - \dfrac{(\varepsilon_i c_i R\,\vartheta_i^{\circ})^2}{(4\,\delta^2 - c_i^2 R^2)^2 \left(1 + \dfrac{2\,\varepsilon_i\,\vartheta_i^{\circ}\,\delta}{4\,\delta^2 - c_i^2 R^2}\right)}, \\ \left(\dfrac{v}{\omega_z}\right)^2 = 1 + \dfrac{\varepsilon_i\,\vartheta_i^{\circ}}{2\,\delta}. \end{cases}$$

Nach der *ersten* Gleichung entsprechen der zu den magnetischen Kraftlinien normalen Componente Y der elektrischen Kraft *zwei* Absorptionstreifen bei $4\,\delta^2 = c_i^2 R^2$, d. h. $\vartheta = \vartheta_i^{\circ} \pm \frac{1}{2} c_i R$; nach der *zweiten* Formel entspricht der zu den Kraftlinien parallelen Componente Z *ein* Streifen bei $\delta = 0$, d. h. $\vartheta = \vartheta_i^{\circ}$. Einfallendes Licht, welches beide Componenten liefert, z. B. natürliches, wird demnach alle drei Streifen ergeben.

Hiermit ist denn auch der zweite Hauptfall des inversen Zeemann-Phänomens in seinem einfachsten Vorkommen, wie z. B. bei Natriumdampf, durch die Theorie erklärt. Denn die elektrische Kraft verhält sich wie der Fresnel'sche Lichtvector, steht also auf der Polarisationsebene des Lichtes senkrecht. Da das directe Zeemann-Phänomen mit dem inversen durch den Kirchhoff'schen Satz verknüpft ist, so ist auch dieses mit der Theorie im Einklang. —

Digitized by Google

Die Gleichungen (49) zeigen, dass die Geschwindigkeiten ω_y und ω_z in der nächsten Umgebung eines Absorptionsstreifens aussergewöhnliche Unterschiede annehmen können. Um für diesen Fall einfachere Gesetze zu erhalten, wollen wir uns auf Medien beschränken, die, wie etwa ein glühender Dampf, ausserhalb des Magnetfeldes schon in verhältnissmässig geringer Entfernung δ von den Absorptionslinien sich dem leeren Raum ähnlich verhalten, also Geschwindigkeiten ω liefern, die nur wenig von v verschieden sind. Die zweite von R unabhängige Formel (49) zeigt, dass für solche Medien bei mässigen Werthen δ das Verhältniss $\varepsilon_i \vartheta_i^0 / 2\delta$ klein gegen Eins sein muss.

Nach dem p. 353 Gesagten kommen für die Beobachtung fast nur Stellen in Betracht, für die $4\delta^2$ erheblich grösser (z. B. mehr wie doppelt so gross) als $(c_i R)^2$ ist; für solche Werthe ist dann das letzte Glied in der ersten Formel (49) klein neben dem vorletzten, und man kann für (48) angenähert schreiben:

$$\Delta = \frac{\varepsilon_i \delta l \omega_o}{v^2} \left(\frac{1}{4\delta^2 - c_i^2 R^2} - \frac{1}{4\delta^2} \right). \tag{50}$$

Für eine bloss qualitative Vergleichung mit der Beobachtung genügt die noch rohere Annäherung

$$\Delta = \frac{\varepsilon_i l \omega_o (c_i R)^2}{16 v^2 \delta^3}. \tag{51}$$

Diese Formel habe ich[1]) mit Hrn. Wiechert durch Beobachtungen an glühendem Natriumdampf zu bestätigen vermocht. Dabei bedienten wir uns der folgenden Versuchsanordnung.

Die zu den p. 357 beschriebenen Beobachtungen benutzten Polschuhe des Elektromagneten wurden bis auf $1\,^1/_2$ cm Abstand voneinander entfernt, und zwischen sie eine die ganze Spalte füllende Natriumflamme gebracht. Das mit Hülfe eines Nicols im Azimuth 45° gegen die Kraftlinien linear polarisirte Licht einer elektrischen Lampe durchsetzte die Flamme in ihrer ganzen Länge und fiel sodann auf den Spalt eines Spectrometers, dessen Tischchen ein Rowland'sches Gitter trug. Das Beobachtungsfernrohr war auf die jetzt hellen Natriumlinien

1) Vgl. W. Voigt, l. c. p. 355. Auch hier unterscheiden sich die früheren Formeln nur durch die Bedeutung des constanten Factors von den oben abgeleiteten.

Digitized by Google

des zweiten Spectrums, und ein vor dem Ocular befestigter Nicol auf grösste Dunkelheit eingestellt. Die Natriumflamme war so regulirt, dass die Breite der Linien etwa $^1/_5$ bis $^1/_6$ ihres gegenseitigen Abstandes betrug.

Nunmehr wurde vor dem Spalt des Spectrometers ein Babinet'scher doppelter Quarzkeil mit horizontalliegenden Schneiden angebracht. Hierdurch hellte sich das Gesichtsfeld auf, und ausser den nunmehr *dunkeln* Natriumlinien durchzog ein schwarzer, nahezu horizontaler Interferenzstreifen das Gesichtsfeld, wie nebenstehend schematisch dargestellt ist.

Bei Erregung des Elektromagneten durch einen gleichförmig anwachsenden Strom änderte sich zunächst nichts in merklicher Weise, dann hoben sich die von rechts her an die beiden Natriumlinien grenzenden Theile des Interferenzstreifens mit wachsender Geschwindigkeit nach oben, während die von links ihnen benachbarten Theile ebenso herabsanken. Bei einer Feldstärke von ca. 8000 absoluten Einheiten hatten diese Verschiebungen ungefähr den Betrag des Abstandes der beiden Natriumlinien, was einer Phasendifferenz Δ von nahezu gleich $\pi/10$ entsprechen mochte. Der Theil des Interferenzstreifens zwischen diesen Linien war somit von rechts nach links steil aufgerichtet, die äusseren Theile waren bez. nach oben und nach unten gekrümmt. Die Erscheinung blieb beim Umkehren des Magnetfeldes ungeändert.

Einer Einzelheit der Erscheinung mag besonders gedacht werden. Bei Erregung des Magneten schienen die Absorptionslinien des Natriumdampfes in der Gegend des sie kreuzenden Interferenzstreifens derartig zu verblassen, dass sie sich merklich heller darstellten, als der benachbarte Interferenzstreifen. Infolge hiervon ähnelte das wahrgenommene Bild auffallend dem nebenstehend wiedergegebenem.

Die Erklärung dieser Singularität liegt offenbar darin, dass in den Absorptionslinien der Zeeman-Effect eingetreten war, und infolge dessen an jeder Stelle merklich nur die *eine* der beiden normal zu einander polarisirten Componenten fort-

Digitized by Google

gepflanzt wurde, an den äusseren Rändern die parallel, in der Mitte die normal zu den Kraftlinien polarisirte. Eine Interferenz konnte somit bei diesen Strahlen nicht eintreten und, deshalb erschienen die Absorptionsstreifen hier neben den Interferenzstreifen hell, wiewohl natürlich neben dem hellen Felde noch dunkel.

Um das Vorzeichen der bei der Beobachtung stattfindenden Phasendifferenz festzustellen ist zu beachten, dass von der Quarzcombination *der* Keil, dessen Schneide *normal* zur optischen Axe stand, mit der Schneide nach *oben* vor dem Spalt befestigt war. Im oberen Theile der Combination erlitt somit die vertical polarisirte, im unteren die horizontal polarisirte Welle die grössere Verzögerung. Nun stellt Δ in Formel (49) die Verzögerung der horizontal polarisirten Welle gegen die vertical polarisirte dar. Ist Δ *positiv*, so verschieben sich hiernach bei der benutzten Beobachtungsmethode die Interferenzstreifen auf der Keilcombination nach *oben*, ist es *negativ*, nach *unten*. Da das Fernrohr das Bild umkehrt, so gilt für die Bewegung im Gesichtsfelde das Entgegengesetzte.

Nach seiner Definition ist $\delta > 0$ auf der nach Roth gelegenen, linken Seite eines Absorptionsstreifens; ebenda ist nach (51) $\Delta > 0$, diese Seite des Interferenzstreifens muss somit nach der Theorie bei der Erregung des Feldes nach unten gehen. Die Beobachtung hat, wie oben gesagt, das gleiche Resultat geliefert.

Im Magnetfelde befindlicher Natriumdampf zeigt sonach in der Richtung normal zu den Kraftlinien eine Doppelbrechung, die dem Gesetz folgt, das in Formel (51) ausgesprochen ist.

Da diese Doppelbrechung eine der überraschendsten Folgerungen der Theorie darstellt, so giebt ihr Nachweis dieser eine ziemlich gewichtige Bestätigung.

Auf eine nicht unwichtige Folgerung aus dem hiermit Gewonnenen möge beiläufig aufmerksam gemacht werden.

Bisher hat man häufig die *natürlich-* und die *magnetisch-*activen isotropen Körper in einen gewissen Gegensatz dadurch gebracht, dass man den ersteren eine Wellenfläche mit zwei völlig getrennten Hüllen zusprach, den letzteren eine solche, deren Hüllen im Aequator, d. h. in der zu den Kraftlinien des Feldes normalen Ebene zusammenhängen. Dieser Gegensatz

Digitized by Google

ist nach den vorstehend erhaltenen Resultaten in der Wirklichkeit nicht vorhanden; auch die Wellenfläche der magnetisch-activen isotropen Körper besitzt zwei nirgends zusammenhängende Hüllen.

Ein natürlich-activer einaxiger Krystall und ein isotroper, aber magnetisch erregter Körper haben darnach Wellenflächen von äusserst nahe entsprechendem Charakter; nur liegen sich bei ersterem die beiden Hüllen in der Axenrichtung, bei letzterem in der Aequatorebene am nächsten.

Bei beiden Körpern pflanzen sich parallel zur Axe zwei entgegengesetzt rotirende circularpolarisirte, normal zur Axe zwei angenähert oder streng linear polarisirte und normal zu einander schwingende Wellen fort. Beim Passiren des Aequators bleibt im natürlich-activen einaxigen Krystall die Rotationsrichtung einer jeden Welle erhalten, in dem magnetisch-activen isotropen Körper kehrt sie sich um.

4. Nach Erledigung der beiden Hauptfälle mag noch eine Bemerkung über die allgemeine Gestalt der Gleichungen (4) und (5) für periodische Schwingungen Platz finden. Rechnet man wieder mit complexen Lösungen, setzt also $\partial \mathfrak{X}_h / \partial t = i \mathfrak{X}_h / \vartheta$, $\partial^2 \mathfrak{X}_h / \partial t^2 = - \mathfrak{X}_h / \vartheta^2$, so giebt die Auflösung des Systemes (4) nach $\mathfrak{X}_h$, $\mathfrak{Y}_h$, $\mathfrak{Z}_h$:

$$(52)\quad \begin{cases} \mathfrak{X}_h \Theta_h (\Theta_h^2 - \Phi_h^2) \\ = \varepsilon_h \vartheta^2 [X(\Theta_h^2 - A_h^2) - Y(A_h B_h + i \Gamma_h \Theta_h) - Z(A_h \Gamma_h - i B_h \Theta_h)]. \end{cases}$$

. . . . . .

wobei Θ_h und Φ_h die in (10) festgesetzte Bedeutung haben, und

$$(53)\qquad A_h = c_h A \vartheta, \qquad B_h = c_h B \vartheta, \qquad \Gamma_h = c_h C \vartheta$$

ist. Beschränkt man sich in Bezug auf die Feldcomponenten A, B, C auf die Glieder erster Ordnung, so kann man das Resultat auch schreiben:

$$(54)\qquad \mathfrak{X}_h = \varepsilon_h \vartheta^2 \left(\frac{X}{\Theta_h} + \frac{c_h}{\Theta_h^2} \left(B \frac{\partial Z}{\partial t} - C \frac{\partial Y}{\partial t} \right) \right),$$

. . . . . .

Wegen (2) wird dann auch:

$$(55)\quad \mathfrak{X} = X \left(1 + \sum \frac{\varepsilon_h \vartheta^2}{\Theta_h} \right) + \left(B \frac{\partial Z}{\partial t} - C \frac{\partial Y}{\partial t} \right) \sum \frac{\varepsilon_h c_h \vartheta^2}{\Theta_h^2},$$

. . . . . .

Digitized by Google

wofür wir bei Einführung von zwei complexen Constanten a und b kurz schreiben:

$$\mathfrak{X} = a X + b \left(B \frac{\partial Z}{\partial t} - C \frac{\partial Y}{\partial t} \right), \tag{56}$$

. . . . . .

Mit Hülfe dieser Werthe nehmen die Gleichungen (1) folgende Gestalt an:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial t} &= v \left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y} \right), \\ \frac{\partial}{\partial t} \left(a X + b \left(B \frac{\partial Z}{\partial t} - C \frac{\partial Y}{\partial t} \right) \right) &= v \left(\frac{\partial N}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial z} \right), \\ \cdots & \cdots \end{aligned} \right. \tag{57}$$

Wir wollen nun $v L$, $v M$, $v N$ als Componenten des Neumann'schen Lichtvectors betrachten und durch u, v, w bezeichnen, dagegen $\partial \mathfrak{X} / \partial t$, $\partial \mathfrak{Y} / \partial t$, $\partial \mathfrak{Z} / \partial t$ mit denen des Fresnel'schen Vectors identificiren und gleich ξ, η, ζ setzen. Da $b R$ als Grösse erster Ordnung betrachtet und $b^2 R^2$ vernachlässigt ist, so kann man aus (56) auch schliessen:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{a} \left(\xi - \frac{b}{a} \left(B \frac{\partial \zeta}{\partial t} - C \frac{\partial \eta}{\partial t} \right) \right), \tag{58}$$

. . . . . .

Hierdurch gelangt man von (57) zu der Form

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= \frac{v^2}{a} \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\eta - \frac{b}{a} \left(C \frac{\partial \xi}{\partial t} - A \frac{\partial \zeta}{\partial t} \right) \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\zeta - \frac{b}{a} \left(A \frac{\partial \eta}{\partial t} - B \frac{\partial \xi}{\partial t} \right) \right) \right]. \\ & \cdots \\ \xi &= \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}, \ldots \end{aligned} \right. \tag{59}$$

Dies sind aber genau die Gleichungen, die Hr. Drude[1]) als in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen über das Kerr'sche Phänomen erwiesen hat. Dass sie aus unserem Ansatz folgen, hat insofern ein gewisses principielles Interesse, weil ihre theoretische Begründung nach Hrn. Drude's eigenen Worten bisher noch einigermaassen zu wünschen übrig liess.

Für den Fall einer einzigen Molecularqualität und somit nur eines Absorptionsstreifens (k) ist

$$a = 1 + \frac{\varepsilon_k \vartheta^2}{\Theta_k}, \quad b = \frac{\varepsilon_k c_k \vartheta^2}{\Theta_k^2}. \tag{60}$$

1) P. Drude, Wied. Ann. **46.** p. 353 ff. 1892.

Digitized by Google

Hieraus folgt eine einfache Beziehung zwischen den reellen und den complexen Theilen von $a-1$ und b. Setzt man nämlich

$$(61) \qquad a-1=a'+ia'', \quad b=b'+ib'', \quad \Theta_k=e^{-ie},$$

so ist

$$(62) \qquad a''/a'=\operatorname{tg}\varrho, \quad b''/b'=\operatorname{tg}2\varrho.$$

Eine Prüfung dieser Beziehung zwischen a', a'' und b', b'' durch Heranziehung von Beobachtungsresultaten ist bisher noch nicht möglich. —

Die vorstehenden Entwickelungen sind insofern *specielle*, als ihnen eine specielle Form der linearen Beziehungen zwischen den elektrischen Hülfsvectoren $\mathfrak{K}_h$ und der elektrischen Kraft K zu Grunde liegt. *Ohne principiell Verschiedenes* einzuführen könnte man jene offenbar dadurch erweitern, dass man in jeder der Gleichungen (4) *alle* parallelen Vectorcomponenten $\mathfrak{X}_h$, oder $\mathfrak{Y}_h$, oder $\mathfrak{Z}_h$ auftreten liesse. Eine *wesentliche Erweiterung* würde dagegen durch die Einführung von magnetischen Hülfsvectoren $\mathfrak{P}_h$ zu gewinnen sein, die mit der magnetischen Kraft P durch ähnliche Beziehungen verknüpft wären.

Es scheint, dass eine derartige Fortbildung der Theorie nicht zu umgehen ist, wenn man die neueren Resultate über den Zeemann-Effect erklären will, welche die p. 351 und 358 abgeleiteten Erscheinungen nur als die seltenen einfachsten *Specialfälle* erscheinen lassen. Nach welcher Richtung bei jedem einzelnen beobachteten Phänomen die Erweiterung vorzunehmen ist, bedarf besonderer Untersuchungen.

Nur der eine Punkt mag noch hervorgehoben werden, dass *gewisse* Complicationen des Zeemann'schen Phänomens sich auch aus dem speciellen Ansatz (4) ableiten lassen, der oben benutzt wurde. So werden z. B. zwei Vectoren $\mathfrak{K}_h$ und $\mathfrak{K}_i$, denen gleiche Perioden der Eigenschwingungen und somit coincidirende Absorptionsstreifen, dagegen aber verschiedene magneto-optische Parameter c_h und c_i entsprechen, eine magnetische Zerlegung eines einzigen Absorptionsstreifens im ersten Hauptfall in vier, im zweiten in fünf Componenten liefern, wie solche in der That beobachtet worden ist. Dabei können die Componenten auch paarweise verschiedene Intensität zeigen,

Digitized by Google

sodass z. B. die intensiveren inneren Streifen schwächere äussere Begleiter besitzen, wie dies öfters wahrgenommen worden ist. Ist für einen der beiden Vectoren, z. B. für $\mathfrak{R}_i$, die zugehörige Constante c_i sehr klein, so wird die Zerlegung des einen der beiden ursprünglich coincidirenden Absorptionsstreifen unmerklich sein, und man wird sonach in *beiden* Hauptfällen ein Triplet erhalten.

Göttingen, November 1898.

(Eingegangen 12. December 1898.)

Nachtrag.

Während der Correctur der vorstehenden Abhandlung erhalte ich die neueste Publikation des Hrn. H. Becquerel[1]) mit darauf bezüglichen brieflichen Bemerkungen, die beide die Resultate der vorstehend entwickelten Theorie in erfreulicher Weise bestätigen. Hr. Bequerel hat, einer von mir gegebenen Anregung freundlich entsprechend, die p. 359 beschriebene Beobachtung mit demselben Resultat wiederholt. Er hat auch gezeigt — woran freilich von vornherein wohl nicht gezweifelt werden konnte — dass die beobachtete Doppelbrechung des Natriumdampfes auf einer verschiedenen Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Vectorcomponenten normal und parallel zu den Kraftlinien beruht, indem er deren mit den Formeln anscheinend wohl übereinstimmenden Verlauf in der nächsten Nähe der Absorptionsstreifen prismatisch untersuchte. Diese Resultate tragen in schöner Weise dazu bei, das ganze System innig miteinander zusammenhängender Wirkungen der magnetischen Doppelbrechung selectiv absorbirender Körper anschaulich zu machen.

Göttingen, den 26. Januar 1899.

1) H. Becquerel, Compt. rend. vom 16. Januar 1899.

Digitized by Google

6. *Ueber die Proportionalität von Emissions- und Absorptionsvermögen; von W. Voigt.*

Wenngleich der Kirchhoff'sche Satz, welcher das Emissionsvermögen eines Körpers mit seinem Absorptionsvermögen in Beziehung setzt, durch den von seinem Entdecker geführten bewundernswürdigen Beweis begründet ist, so ist doch eine anschauliche und zugleich einigermaassen exacte Darstellung des Mechanismus, welcher jene Beziehung hervorruft, meines Wissens bisher noch nicht geliefert. Während ferner der Satz im Gebiete der Optik zu den wichtigsten Schlüssen benutzt worden ist, scheint er doch mit den Differentialgleichungen der Optik noch nicht in Verbindung gebracht zu sein. Ich will im Folgenden einen Beitrag zur Ausfüllung dieser Lücken zu geben versuchen.

1. Es sei eine unendliche planparallele Platte eines homogen strahlenden und absorbirenden Mediums gegeben. Die Strahlung denken wir uns dadurch bewirkt, dass auf die ponderabeln Theile der Schicht fortwährend Einwirkungen ausgeübt werden, die z. B. auf chemischen Processen beruhen können. Um *Schwingungen* hervorzubringen, müssen diese Einwirkungen zeitlich veränderlich sein, und wir wollen uns vorstellen, dass ähnlich, wie man das wohl bei der Erregung und Erhaltung des Tönens von Pfeifen stattfindend denkt, das Gesetz dieser Einwirkungen durch eine Summe von Gliedern aller möglichen Perioden dargestellt werden kann.

In Wirklichkeit wird die Erregung innerhalb des homogen leuchtenden Körpers von Ort zu Ort regellos wechseln, und es wird nur ein mittlerer Effect räumlich constant sein. Wir wollen uns der Einfachheit halber vorstellen, dass in sehr dünnen, der Begrenzung der Platte parallelen Schichten die Erregung allenthalben die gleiche sei, während wir über das Gesetz der Veränderlichkeit von einer zur anderen Schicht zunächst nichts weiter festsetzen. Die Platte wird dann nur ebene Wellen aussenden, die ihren Grundflächen parallel liegen.

Digitized by Google

Ein solcher Fall ist zwar nur ein idealer, aber es scheint ihm nichts anzuhaften, was ihn physikalisch unmöglich machte.

Benutzen wir irgend eine der optischen Theorien, welche mit Hülfsvectoren operiren, die für den Zustand der ponderabeln Theile charakteristisch sind, so gelingt es leicht, unter den gemachten Voraussetzungen einen Ausdruck für die Stärke der ausgesandten Schwingungen abzuleiten.

Stellen $X, \mathfrak{X}, \mathfrak{X}_1, \mathfrak{X}_2, \ldots \mathfrak{X}_n$ parallele Componenten gewisser Vectorgrössen $K, \mathfrak{K}, \mathfrak{K}_1, \mathfrak{K}_2, \ldots \mathfrak{K}_n$ nach der X-Axe dar, von denen $\mathfrak{K}$ dem Fresnel'schen Schwingungsvector entspricht, und werden unter a_h, b_h, ε_h positive Constanten verstanden, so erhalten wir ein der elektrischen Lichttheorie entsprechendes Formelsystem für die Erregung ebener Wellen, die parallel der X-Axe schwingen und parallel der Z-Axe fortschreiten, wenn wir schreiben[1])

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{X}}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 X}{\partial z^2}, \tag{1}$$

$$\mathfrak{X} = X + \Sigma \mathfrak{X}_h, \tag{2}$$

$$\mathfrak{X}_h + a_h \frac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \frac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} - \varepsilon_h X = P_h. \tag{3}$$

Hierin drückt P_h die zur X-Axe parallele Componente einer auf den Vector $\mathfrak{K}_h$ wirkenden Erregung aus; v ist die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum.

Da alle diese Gleichungen homogen linear sind, so können wir das allgemeine Problem der Erregung zerlegen und unter P_h zunächst nur den Antheil der ganzen Erregung mit der Periode τ verstehen. Indem wir mit complexen Ausdrücken rechnen, setzen wir demgemäss

$$P_h = F_h e^{i t/\vartheta}, \vartheta = \tau / 2\pi, \tag{4}$$

wobei dann F_h eine complexe Function von z bezeichnet, welche die Amplitude und die Phase der Erregungscomponente P_h bestimmt. Die erstere werden wir innerhalb des homogen erregten Körpers als constant zu betrachten haben.

In dem Ansatz (3) besteht zwischen den für die Erregung und den für die Dämpfung der Schwingungen maassgebenden

1) Vgl. z. B. P. Drude, Wied. Ann. 48. p. 542. 1893.

Digitized by Google

Parametern zunächst keinerlei Zusammenhang. Letztere, nämlich die Coefficienten a_h, gelten in der Theorie der Dispersion und Absorption als unabhängig von der Farbe, d. h. von τ; es wird zu untersuchen sein, was in dieser Hinsicht der Kirchhoff'sche Satz über die erregende Vectorcomponente P_h verlangt. Die Coefficienten a_h, b_h, ε_h werden Functionen der Temperatur sein; es bietet sich die Frage nach der analogen Veränderung der P_h. Endlich variiren die a_h, b_h, ε_h von Körper zu Körper; es wird zu entscheiden sein, ob Gleiches für die P_h gilt, oder ob diese etwa durch *universelle* Functionen der Temperatur dargestellt werden.

Es mag übrigens hervorgehoben werden, dass wegen der homogen linearen Form der Gleichungen (1) bis (3) die Absorption von der Erregung *direct* nicht abhängig ist, nämlich stets ebenso stattfindet, als wenn die P_h gleich Null wären; der Zusammenhang zwischen beiden beruht nur darauf, dass die a_h, b_h, ε_h und die P_h sämmtlich von derselben Variabeln, nämlich der Temperatur, abhängen. —

Den Formeln (3) bis (4) ordnen sich ganz analoge für die parallel der Y-Axe schwingenden Componenten Y, $\mathfrak{Y}$, $\mathfrak{Y}_1$, $\mathfrak{Y}_2, \ldots \mathfrak{Y}_n$ zu. Bei isotropen Körpern sind die Richtungen X und Y innerhalb der Wellenebene beliebig, und einer jeden entsprechen Constanten a_h, b_h, ε_h von gleicher Grösse, sowie Erregungen P_h von gleicher Amplitude, wenngleich verschiedener Phase.

Bei Krystallen sind die X- und Y-Axen in die der betrachteten ebenen Welle zugehörigen Polarisationsrichtungen zu legen, und die ihnen entsprechenden Parameter sind verschieden; ob analoges für die Amplituden der ihnen parallelen Erregungen gilt, hat die nähere Untersuchung zu entscheiden.

Für die zur Fortpflanzungsrichtung Z parallelen Componenten Z, $\mathfrak{Z}$, $\mathfrak{Z}_1$, $\mathfrak{Z}_2, \ldots \mathfrak{Z}_n$ nimmt die erste Gleichung die Gestalt $\partial \mathfrak{Z}/\partial t = 0$ an, während die zweite und die dritte mit (2) und (3) durchaus conform sind. Dass $\mathfrak{Z} = Z + \Sigma \mathfrak{Z}_h$ verschwindet, obwohl Erregungen parallel zur Z-Axe nicht fehlen können, ja bei isotropen Körpern den nach den anderen Axen wirkenden an Amplitude gleich sein müssen, verlangt also, dass sich die verschiedenen Theile von $\mathfrak{Z}$ gegenseitig zerstören. —

Digitized by Google

Zur Integration der Gleichungen (1) bis (3) setzen wir

$$X = U e^{i t/\vartheta}, \quad \mathfrak{X} = \mathfrak{U} e^{i t/\vartheta}, \quad \mathfrak{X}_h = \mathfrak{U}_h e^{i t/\vartheta}, \tag{5}$$

worin die U, $\mathfrak{U}$, $\mathfrak{U}_h$ Functionen von z sind.

Aus (3) folgt dann bei Einführung der Abkürzung

$$\vartheta^2 + i a_h \vartheta - b_h = \Theta_h, \tag{6}$$

$$\mathfrak{U}_h \Theta_h - \varepsilon_h \vartheta^2 U = \vartheta^2 F_h; \tag{7}$$

und aus (2) ergiebt sich:

$$\mathfrak{U} = U\Big(1 + \vartheta^2 \sum \frac{\varepsilon_h}{\Theta_h}\Big) + \vartheta^2 \sum \frac{F_h}{\Theta_h}, \tag{8}$$

wobei die Summen immer über die den verschiedenen Vectoren $\mathfrak{K}_1, \mathfrak{K}_2, \ldots \mathfrak{K}_n$ entsprechenden Antheile zu erstrecken sind.

Nun ist bekanntlich[1])

$$1 + \vartheta^2 \sum \frac{\varepsilon_h}{\Theta_h} = \Big(\frac{v}{o}\Big)^2, \quad \frac{1}{o} = \frac{1 - i\varkappa}{\omega}, \tag{9}$$

unter o die complexe, unter ω die reelle Fortpflanzungsgeschwindigkeit, unter $\varkappa$ den Absorptionsindex einer ebenen Welle in dem betrachteten Medium verstanden. Benutzen wir dies und setzen noch kurz

$$\sum \frac{F_h}{\Theta_h} = S, \tag{10}$$

so schreibt sich Formel (8)

$$\mathfrak{U} = U\Big(\frac{v}{o}\Big)^2 + \vartheta^2 S, \tag{11}$$

und die Gleichung (1) nimmt die Gestalt an

$$\frac{U v^2}{o^2 \vartheta^2} + S + v^2 \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0. \tag{12}$$

Ihr vollständiges Integral ist bekanntlich

$$\left\{\begin{aligned} U = {} & e^{+ iz/o\vartheta}\Big(C + \frac{i o \vartheta}{2 v^2} \int_{(z)} S_\zeta e^{- i\zeta/o\vartheta}\, d\zeta\Big) \\ & + e^{- iz/o\vartheta}\Big(C' - \frac{i o \vartheta}{2 v^2} \int_{(z)} S_\zeta e^{+ i\zeta/o\vartheta}\, d\zeta\Big), \end{aligned}\right. \tag{13}$$

wobei S_ζ die Function S für das Argument ζ und C, C' je eine (complexe) Constante bezeichnet. Die gesammte in jeder Ebene $z = \text{const.}$ stattfindende Schwingung stellt sich hiernach dar

[1]) Vgl. z. B. P. Drude, l. c. p. 543.

Digitized by Google

als die Superposition zweier gewöhnlicher in positiver, bez. in negativer Richtung fortschreitender Wellen und zweier Wellensysteme, die von einem Systeme unendlich dünner, leuchtender Schichten ausgehen. Jede Schicht von der Dicke $d\zeta$ an der Stelle $z = \zeta$ sendet nach der negativen Richtung eine Schwingung von der complexen Amplitude

$$u_- = \frac{i\,o\,\vartheta}{2\,v^2} S_\zeta\, e^{+\,i(z-\zeta)/o\vartheta}\, d\zeta, \tag{14}$$

dagegen nach der positiven eine von der folgenden

$$u_+ = -\frac{i\,o\,\vartheta}{2\,v^2} S_\zeta\, e^{-\,i(z-\zeta)/o\vartheta}\, d\zeta. \tag{15}$$

Dabei besteht nach (10) S, und demgemäss auch u_-, bez. u_+ aus einer Summe von n Gliedern, die der Erregung der n Vectorcomponenten $\mathfrak{X}_1, \mathfrak{X}_2, \ldots \mathfrak{X}_n$ entsprechen. —

Nun wollen wir eine Platte des vorausgesetzten Körpers betrachten, die zwischen den Ebenen $z = 0$ und $z = l$ liegt und beiderseitig an den leeren Raum stösst.

Es sind dann drei Gebiete zu unterscheiden. Für $-\infty < z < 0$ sei der Index $'$ charakteristisch; dort gilt

$$\frac{\partial^2 X'}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 X'}{\partial z^2}. \tag{16}$$

Für $0 < z < l$ behalten wir die obigen Bezeichnungen und Bedingungen bei.

Für $l < z < +\infty$ sei der Index $''$ charakteristisch; dort gilt

$$\frac{\partial^2 X''}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 X''}{\partial z^2}. \tag{17}$$

Die Grenzbedingungen lauten

$$\text{für } z = 0: \quad X' = X, \quad \frac{\partial X'}{\partial z} = \frac{\partial X}{\partial z}; \tag{18}$$

$$\text{für } z = l: \quad X = X'', \quad \frac{\partial X}{\partial z} = \frac{\partial X''}{\partial z}. \tag{19}$$

Wir wollen indessen aus gewissen Gründen dies Gleichungssystem nicht methodisch lösen, sondern nur bemerken, dass nach ihm eine von *aussen* normal auf die eine Grenze der

Digitized by Google

Platte fallende Welle von der Amplitude Eins eine reflectirte und eine gebrochene Welle von den complexen Amplituden

$$\varrho_1 = -\frac{v-o}{v+o}, \qquad \delta_1 = \frac{2o}{v+o} \tag{20}$$

hervorruft, dagegen eine von *innen* auf dieselbe Grenze fallende Welle solche von den Amplituden

$$\varrho = +\frac{v-o}{v+o}, \qquad \delta = \frac{2v}{v+o}. \tag{21}$$

Es ist also

$$\varrho + \varrho_1 = 0, \qquad \delta\,\delta_1 = 1 + \varrho\,\varrho_1. \tag{22}$$

Nun betrachten wir die Gesammtstrahlung, die eine Schicht der Platte von der Dicke $d\zeta$ nach der Seite $+z$ in den leeren Raum sendet.

Versteht man unter $\bar{u}_+$ und $\bar{u}_-$ die Werthe von u_+ und u_- für $z=0$, und setzt abgekürzt

$$e^{-il/o\vartheta} = \varepsilon, \tag{23}$$

so erhält man als Resultat aller Reflexionen und Brechungen an den Grenzflächen die complexe Amplitude der aus der Platte austretenden Welle:

$$\left\{\begin{aligned} \alpha &= (\bar{u}_-\varrho + \bar{u}_+)\,\varepsilon\,\delta\,(1 + \varepsilon^2\varrho^2 + \varepsilon^4\varrho^4 + \cdots) \\ &= \frac{(\bar{u}_+ + \varrho\,\bar{u}_-)\,\varepsilon\,\delta}{1-\varepsilon^2\varrho^2}. \end{aligned}\right. \tag{24}$$

Um von der Strahlung der einzelnen Schicht zu derjenigen der ganzen Platte zu gelangen, hat man dies in Bezug auf ζ von 0 bis l zu integriren, und erhält, indem man setzt:

$$\frac{io\vartheta}{2v^2}\int_0^l S_\zeta\, e^{-i\zeta/o\vartheta}\,d\zeta = S_-, \qquad -\frac{io\vartheta}{2v^2}\int_0^l S_\zeta\, e^{+i\zeta/o\vartheta}\,d\zeta = S_+, \tag{25}$$

für die nach der $+z$-Richtung gestrahlte complexe Amplitude

$$a = \frac{(S_+ + \varrho\,S_-)\,\varepsilon\,\delta}{1-\varepsilon^2\varrho^2}. \tag{26}$$

Um das Quadrat der diesem a entsprechenden *reellen* Amplitude zu finden, haben wir nur a mit dem ihm conjugirt complexen Ausdruck a' zu multipliciren;

$$a\,a' = E \tag{27}$$

kann dann zugleich als das Emissionsvermögen der Platte in der Richtung $+z$ angesehen werden.

Digitized by Google

Führen wir auch die zu den complexen Functionen S_+, S_-, ε, δ, ϱ conjugirten Ausdrücke S_+', S_-', ε', δ', ϱ' ein, so resultirt

$$E = \frac{\varepsilon\varepsilon'\delta\delta'(S_+ + \varrho S_-)(S_+' + \varrho' S_-')}{(1-\varepsilon^2\varrho^2)(1-\varepsilon'^2\varrho'^2)}. \tag{28}$$

Das Emissionsvermögen in der Richtung $-z$ ist dem vorstehenden immer dann gleich, wenn die Erregung der Platte symmetrisch zu ihrer Mittelfläche stattfindet. —

Der denkbar einfachste Fall ist nun der, dass die Erregung *homogen* ist, und somit S für alle Schichten den gleichen Werth hat. Dann ist

$$S_- = \frac{o^2\vartheta^2 S}{2v^2}(1-\varepsilon), \qquad S_+ = -\frac{o^2\vartheta^2 S}{2v^2}(\varepsilon^{-1}-1), \tag{29}$$

und demgemäss wird auch

$$E = \frac{\delta\delta' o^2 o'^2 \vartheta^4 S S'(1-\varepsilon)(1-\varepsilon')}{4v^4(1+\varepsilon\varrho)(1+\varepsilon'\varrho')}. \tag{30}$$

Hiermit wollen wir nun den Ausdruck für das *Absorptionsvermögen* A der Platte vergleichen. Bezeichnen r und d die complexen Schwächungscoefficienten der an der Platte reflectirten und durch die Platte hindurchgegangenen Wellen, und r' d' die ihnen conjugirten Ausdrücke, so ist nach seiner Definition

$$A = 1 - r r' - d d'. \tag{31}$$

Für r und d erhält man aber durch Verfolgung des Vorganges der Reflexion und der Refraction an den beiden Grenzflächen der Platte sogleich in den früheren Bezeichnungen

$$\begin{cases} r = \varrho_1 + \delta\delta_1\varrho\varepsilon^2(1+\varepsilon^2\varrho^2+\varepsilon^4\varrho^4+\cdots), \\ d = \delta\delta_1\varepsilon(1+\varepsilon^2\varrho^2+\varepsilon^4\varrho^4+\cdots). \end{cases} \tag{32}$$

Benutzt man dabei die Beziehungen (22), so erhält man leicht

$$r = \varrho_1\left(1 - \frac{\varepsilon^2\delta\delta_1}{1-\varrho^2\varepsilon^2}\right) = \frac{\varrho_1(1-\varepsilon^2)}{1-\varrho^2\varepsilon^2}, \qquad d = \frac{\varepsilon(1-\varrho^2)}{1-\varrho^2\varepsilon^2}. \tag{33}$$

Die Combination dieser Werthe mit (31) führt zu der Formel

$$A = 1 - \frac{\varrho_1\varrho_1'(1-\varepsilon^2)(1-\varepsilon'^2) + \varepsilon\varepsilon'(1-\varrho^2)(1-\varrho'^2)}{(1-\varrho^2\varepsilon^2)(1-\varrho'^2\varepsilon'^2)}. \tag{34}$$

Digitized by Google

Wenn der Kirchhoff'sche Satz auf den von uns betrachteten Fall anwendbar sein soll, so muss jedenfalls E/A unabhängig von der Dicke l der absorbirenden und strahlenden Schicht sein, die in ε und ε' auftritt. Dass dem *allgemein* nicht so ist, zeigt eine genauere Betrachtung des Werthes von E/A. Aber auch in den Grenzfällen sehr kleiner oder sehr grosser Dicke fällt l nicht aus dem Ausdruck heraus. Wendet man z. B. die Formeln (30) und (34) auf eine Schicht von so geringer Dicke l an, dass man sich bei ihrer Entwickelung auf das niedrigste Glied beschränken kann, so wird E in Bezug auf l vom *zweiten*, A vom *ersten* Grade.

Setzt man dagegen l so gross voraus, dass ε^2, ε'^2 und $\varepsilon\,\varepsilon'$ neben Eins vernachlässigt werden können, so wird A von l ganz frei, während E von ihm abhängig bleibt. Und lässt man endlich schon ε und ε' neben Eins fort, so erhält man zwar den von l freien Ausdruck

$$\frac{E}{A} = \frac{\omega^3\,\vartheta^4\,S\,S'}{4\,v^3(1+\varkappa^2)};$$

dieser sollte aber nach dem Kirchhoff'schen Satz eine *universelle* Function der Temperatur allein darstellen, was er nach den Werthen (9) und (10) keineswegs sein kann.

Das durch die Theorie gelieferte Verhältniss E/A lässt sich also jedenfalls in dem betrachteten speciellen Falle vollkommen homogener Erregung der Platte mit dem Kirchhoff'schen Satz nicht in Einklang bringen. Dass Gleiches auch in dem allgemeineren Falle homogener Erregung gilt, wenn zwar die Amplituden der erregenden Vectoren in der ganzen Platte constant sind, aber ihre Phasen von Schicht zu Schicht wechseln, erkennt man am einfachsten, wenn man S in eine Fourier'sche Reihe entwickelt. Es wird dann E von dem Gesetz dieser Veränderlichkeit abhängig, nicht aber A.

Sonach lässt sich behaupten, dass für die Emission durch *regelmässige* homogene Erregungen und für die Absorption *regelmässiger* einfallender Schwingungen der Kirchhoff'sche Satz nicht gültig ist; offenbar sind die hier stattfindenden Schwingungen *geordnete* in dem Sinne, dass dabei der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, auf dem Kirchhoff's Beweis seines Satzes beruht, die Gültigkeit verliert.

Digitized by Google

2. *Ungeordnete* Bewegungen im strengen Sinne der kinetischen Gastheorie sind natürlich bei fortgepflanzten Lichtschwingungen niemals vorhanden. Immerhin wird ein Analogon zu dergleichen in den *incohärenten* Schwingungen zu sehen sein, die in Wirklichkeit sowohl durch mehrere voneinander unabhängige Lichtquellen immer, als auch durch eine und dieselbe Lichtquelle in sehr schnell aufeinander folgenden Zeitmomenten ausgesendet werden. Wir wollen untersuchen, ob die Einführung von solchen Incohärenzen eine Möglichkeit der Erfüllung des Kirchhoff'schen Satzes bei Lichtschwingungen liefert.

Die Annahme der Incohärenz ist in doppelter Weise zu berücksichtigen. *Einerseits* sind die Phasen der von aussen auf die Platte fallenden Wellen derart häufig und regellos, am einfachsten sprungweise veränderlich einzuführen, dass die an der Vorder- und die an der Hinterfläche der Platte reflectirten Theile einer einfallenden Welle nicht interferiren. *Andererseits* sind die Phasen der Erregungen der kleinsten leuchtenden Theilchen, und zwar von Ort zu Ort regellos, am einfachsten wiederum sprungweise wechselnd anzunehmen. Unserem idealen Problem entspricht dabei die Vereinfachung, dass die Erregungen aller Theilchen einer jeden unendlich dünnen Schicht *unter sich* cohärent stattfinden; dagegen wird die Erregung der verschiedenen Vectoren $\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2, \ldots \mathfrak{A}_n$ im allgemeinen incohärent geschehen.

Die charakteristische Eigenschaft incohärenter Wellen gleicher Periode ist die Abwesenheit merklicher Interferenzen. Während bei cohärenten Schwingungen die complexen Amplituden sich addiren, gilt bei incohärenten Schwingungen das Gleiche für die Quadrate der reellen Amplituden. Bezeichnen wir also mit $a_1, a_2, \ldots a_n$ die complexen Amplituden von n incohärenten Wellen, so ist die resultirende reelle Amplitude A gegeben durch

$$A^2 = \Sigma a_h a_h',$$

wobei wieder a_h' die zu a_h conjugirte Function bezeichnet.

Um das *Emmissionsvermögen* der betrachteten Platte unter der Annahme incohärenter Erregungen ihrer Schichten zu berechnen, ist zunächst auf die Formeln (14) und (15) zurückzugreifen. Eine jede Schicht sendet infolge der incohärenten

Digitized by Google

Erregung der verschiedenen Vectoren $\mathfrak{X}_1, \mathfrak{X}_2, \ldots \mathfrak{X}_n$ für sich allein bereits n incohärente Schwingungen aus, von deren reellen Amplituden nach dem oben Gesagten die Quadrate zu summiren sind. Bezeichnen wir diese Summen bez. mit r_-^2 und r_+^2, so ist

$$(35)\quad \begin{cases} r_-^2 = \dfrac{o\,o'\,\vartheta^2 \Sigma}{4\,v^4}\, e^{+i\frac{(z-\zeta)}{\vartheta}\left(\frac{1}{o}-\frac{1}{o'}\right)} (d\zeta)^2, \\ r_+^2 = \dfrac{o\,o'\,\vartheta^2 \Sigma}{4\,v^4}\, e^{-i\frac{(z-\zeta)}{\vartheta}\left(\frac{1}{o}-\frac{1}{o'}\right)} (d\zeta)^2, \end{cases}$$

wobei kurz

$$(36)\quad \sum \frac{F_h F_h'}{\Theta_h \Theta_h'} = \Sigma$$

gesetzt ist.

Versteht man wieder unter $\bar{r}_-$ und $\bar{r}_+$ die Werthe von r_- und r_+ für $z = 0$, so ergiebt sich für die Emission einer einzelnen Schicht unter Rücksicht auf alle Reflexionen im Innern der Platte

$$(37)\quad \begin{cases} e = (\bar{r}_+^2 + \varrho\,\varrho'\,\bar{r}_-^2)\,\varepsilon\,\varepsilon'\,\delta\,\delta' \left(1 + (\varepsilon\,\varepsilon'\,\varrho\,\varrho')^2 + (\varepsilon\,\varepsilon'\,\varrho\,\varrho')^4 + \ldots\right) \\ \quad = \dfrac{(\bar{r}_+^2 + \varrho\,\varrho'\,\bar{r}_-^2)\,\varepsilon\,\varepsilon'\,\delta\,\delta'}{1 - (\varepsilon\,\varepsilon'\,\varrho\,\varrho')^2}. \end{cases}$$

Um hieraus die Emission E der ganzen Platte zu finden, ist e über deren ganze Dicke zu summiren. Da wir $d\zeta$ mit der Dicke Δ der incohärent erregten Schichten identificiren dürfen, so können wir die Summen über $\bar{r}_-^2$ bez. $\bar{r}_+^2$ schreiben

$$(38)\quad \begin{cases} \Sigma_- = \dfrac{o\,o'\,\vartheta^2\,\Delta}{4\,v^4} \displaystyle\int_0^l \Sigma_\zeta\, e^{-\frac{i\zeta}{\vartheta}\left(\frac{1}{o}-\frac{1}{o'}\right)} d\zeta, \\ \Sigma_+ = \dfrac{o\,o'\,\vartheta^2\,\Delta}{4\,v^4} \displaystyle\int_0^l \Sigma_\zeta\, e^{+\frac{i\zeta}{\vartheta}\left(\frac{1}{o}-\frac{1}{o'}\right)} d\zeta, \end{cases}$$

und erhalten bei Benutzung der hierdurch eingeführten Bezeichnungen Σ_- und Σ_+ für das Emissionsvermögen der ganzen Platte

$$(39)\quad E = \frac{\varepsilon\,\varepsilon'\,\delta\,\delta'\,(\Sigma_+ + \varrho\,\varrho'\,\Sigma_-)}{1 - (\varepsilon\,\varepsilon'\,\varrho\,\varrho')^2}.$$

Digitized by Google

In dem allein interessirenden Falle, dass alle Schichten der Platte in gleicher Stärke erregt werden, gilt, wie leicht zu sehen,

$$(40)\quad \Sigma_- = \frac{i\,o\,o'\,\vartheta^3(1-\varepsilon\varepsilon')\,\Delta\,\Sigma}{4\,v^4\left(\frac{1}{o'}-\frac{1}{o}\right)}, \qquad \Sigma_+ = \frac{i\,o\,o'\,\vartheta^3(1-\varepsilon\varepsilon')\,\Delta\,\Sigma}{4\,v^4\,\varepsilon\,\varepsilon'\left(\frac{1}{o'}-\frac{1}{o}\right)};$$

hier wird also

$$(41)\quad E = \frac{i\,o\,o'\,\delta\,\delta'\,\vartheta^3(1-\varepsilon\varepsilon')\,\Delta\,\Sigma}{4\,v^4\left(\frac{1}{o'}-\frac{1}{o}\right)(1-\varepsilon\,\varepsilon'\,\varrho\,\varrho')},$$

oder indem die Werthe

$$(42)\quad \frac{1}{o} = \frac{1-i\varkappa}{\omega}, \qquad \frac{1}{o'} = \frac{1+i\varkappa}{\omega}$$

benutzt werden

$$(43)\quad E = \frac{\omega^3\,\vartheta^3\,\delta\,\delta'(1-\varepsilon\,\varepsilon')\,\Delta\,\Sigma}{8\,v^4\,\varkappa(1+\varkappa^2)(1-\varepsilon\,\varepsilon'\,\varrho\,\varrho')},$$

wobei auch

$$(44)\quad \varepsilon\,\varepsilon' = e^{-2\,l\,\varkappa/\omega\,\vartheta}$$

die Schwächung des reellen Amplitudenquadrates, bez. der Intensität einer die Dicke der Platte einfach durchlaufenden Welle darstellt.

In den vorstehenden Resultaten dürfte auf den ersten Blick das Auftreten der Dicke Δ der incohärent erregten Schichten befremdlich erscheinen. Man kann sich aber leicht davon überzeugen, dass dasselbe durchaus in Uebereinstimmung ist mit der der Berechnung zu Grunde gelegten Vorstellung.

Beschränkt man sich nämlich auf den einfachsten Fall so geringer Absorption, dass nicht nur $\varkappa^2$, sondern auch $(2\,l\,\varkappa/\omega\,\vartheta)^2$ neben Eins vernachlässigt werden kann, und setzt weiter eine so schwache Reflexion an den Grundflächen der Platte voraus, dass auch $\varrho\,\varrho'$ neben Eins fortbleiben kann, so ergiebt (43)

$$(45)\quad E = \frac{\omega^2\,\vartheta^2}{4\,v^4}\,l\,\Delta\,\Sigma.$$

Nun ist nach (36)

$$(46)\quad \Sigma = \sum \frac{F_h\,F_h'}{\Theta_h\,\Theta_h'} = \sum \frac{R_h^2}{\Theta_h\,\Theta_h'},$$

worin R_h die reelle Amplitude des Vectors P_h bezeichnet, der die Schwingungscomponente $\mathfrak{x}_h$ erregt. l ist gleich ΔA, falls

Digitized by Google

A die Zahl der incohärent erregten Schichten von der Dicke Δ in der Platte bezeichnet. Somit ist auch

$$l\,\Delta\,\Sigma = \mathsf{A}\sum \frac{R_h^2\,\Delta^2}{\mathfrak{S}_h\,\mathfrak{S}_h'}\,.$$

Nun wirkt nach (14) und (15) jede Schicht in Bezug auf jeden Vector $\mathfrak{X}_h$ proportional mit dem Product $R_h\,\Delta$; da die $\mathfrak{X}_h$ incohärent schwingen, so summiren sich die Quadrate der von ihnen ausgesandten reellen Amplituden, die resultirende Intensität muss also mit $\mathsf{A}(R_h\,\Delta)^2$ proportional sein, wie auch die Formel ergiebt. —

Für das *Absorptionsvermögen* der Platte gegenüber incohärenten Schwingungen gilt statt (31)

$$A = 1 - R - D, \tag{47}$$

wobei R und D die Schwächungsfactoren der an der Platte reflectirten, bez. durch sie hindurchgehenden *Intensität* darstellen. Ihre Werthe ergeben sich im Anschluss an (32) zu

$$\left|\begin{array}{l} R = \varrho_1\,\varrho_1' + \delta\,\delta'\,\delta_1\,\delta_1'\,\varrho\,\varrho'\,\varepsilon^2\,\varepsilon'^2\,(1 + (\varepsilon\varepsilon'\,\varrho\,\varrho')^2 + (\varepsilon\varepsilon'\,\varrho\,\varrho')^4 + \ldots) \\ D = \delta\,\delta'\,\delta_1\,\delta_1'\,\varepsilon\,\varepsilon'\,(1 + (\varepsilon\varepsilon'\,\varrho\,\varrho')^2 + (\varepsilon\varepsilon'\,\varrho\,\varrho')^4 + \ldots), \end{array}\right. \tag{48}$$

d. h. zu

$$R = \varrho_1\,\varrho_1' + \frac{\delta\,\delta'\,\delta_1\,\delta_1'\,\varrho\,\varrho'\,\varepsilon^2\,\varepsilon'^2}{1 - (\varepsilon\,\varepsilon'\,\varrho\,\varrho')^2}, \quad D = \frac{\delta\,\delta'\,\delta_1\,\delta_1'\,\varepsilon\,\varepsilon'}{1 - (\varepsilon\,\varepsilon'\,\varrho\,\varrho')^2}\,. \tag{49}$$

Hieraus folgt unter Benutzung von (22)

$$A = 1 - \varrho\,\varrho' - \frac{(1 - \varrho^2)\,(1 - \varrho'^2)\,\varepsilon\,\varepsilon'}{1 - \varepsilon\,\varepsilon'\,\varrho\,\varrho'}, \tag{50}$$

was man auch in der Form

$$A = \frac{(1 - \varrho\,\varrho')\,(1 - \varepsilon\,\varepsilon') + (\varrho - \varrho')^2\,\varepsilon\,\varepsilon'}{1 - \varepsilon\,\varepsilon'\,\varrho\,\varrho'} \tag{51}$$

schreiben kann.

Bildet man aus den in (43) und (51) bestimmten Werthen das Verhältniss E/A, so erkennt man, dass aus demselben das Aggregat $\varepsilon\,\varepsilon'$ und somit die in demselben enthaltene Dicke l der behandelten Platte im allgemeinen nicht herausfällt.

Eine allgemeine und strenge Gültigkeit besitzt sonach das Kirchhoff'sche Gesetz auch bei der in parallelen Schichten incohärent erregten und incohärente Wellen absorbirenden Platte nicht.

Doch fallen einige specielle Fälle ins Auge, wo E/A *streng* von l unabhängig ist. Der erste findet statt, wenn $\varrho = \varrho'$,

Digitized by Google

d. h. nach (21) $o = o'$ ist; er setzt ein verschwindendes $\varkappa$, also einen vollständig durchsichtigen Körper voraus, und hat für uns daher keine Bedeutung. Der zweite tritt ein, wenn l unendlich gross ist.

Eine *angenäherte* Unabhängigkeit des Verhältnisses E/A von l findet dann statt, wenn in dem Ausdruck für A das zweite Glied des Zählers neben dem ersten, oder

$$\beta = \frac{(\varrho - \varrho')^2 \varepsilon \varepsilon'}{(1 - \varrho \varrho')(1 - \varepsilon \varepsilon')} \tag{52}$$

neben Eins vernachlässigt werden darf.

Zur Beurtheilung der Umstände, unter denen β sehr klein wird, bilden wir seinen Werth bei Einführung der Beziehungen (9), (21) und (44); derselbe gestaltet sich zu

$$\beta = \frac{-4 v \omega \varkappa^2}{v^2(1 + \varkappa^2) + 2 v \omega + \omega^2} \cdot \frac{1}{e^{2 \varkappa l / \omega \vartheta} - 1}, \tag{53}$$

und man erkennt, dass in erster Linie ein grosser Werth des Exponenten $2 \varkappa l / \omega \vartheta = 4 \pi n \varkappa l / \lambda$, unter λ die Wellenlänge im Vacuum, unter n den Brechungsindex v/ω der Platte verstanden, der Kleinheit von β förderlich ist. Dies darf aber da, wo die obigen Annahmen incohärenter Bewegungen zutreffen sollen, wohl stets als erfüllt angesehen werden. Damit nämlich die an der Vorderfläche und die an der Hinterfläche der Platte reflectirten Wellen nicht interferiren, muss in praxi die Dicke der Schicht viele Tausend Wellenlängen betragen. Wenn $\varkappa$ sehr klein, der Körper also nahezu durchsichtig ist, wird

$$\beta = -\frac{\varkappa \lambda}{\pi l} \cdot \frac{v \omega}{(v + \omega)^2}; \tag{54}$$

es ist somit auch hier möglich, durch hinreichend grosses l dem Werth von β eine beliebige Kleinheit zu geben.

Wir wollen somit weiter mit dem Ausdruck

$$A = \frac{(1 - \varrho \varrho')(1 - \varepsilon \varepsilon')}{1 - \varrho \varrho' \varepsilon \varepsilon'} \tag{55}$$

rechnen[1]) und erhalten mit seiner Hülfe bei Benutzung von (43)

$$\frac{E}{A} = \frac{\omega^3 \vartheta^3 \delta \delta' \Delta \Sigma}{8 v^4 \varkappa (1 + \varkappa^2)(1 - \varrho \varrho')} \tag{56}$$

1) In den Fällen, wo β nicht neben Eins zu vernachlässigen ist, würde im Folgenden $A/(1 + \beta)$ an Stelle von A treten, wobei $\beta < o$ ist.

Digitized by Google

oder bei Heranziehung der Werthe (21) und (9)

$$\frac{E}{A} = \frac{\omega^2 \vartheta^3 \Delta \Sigma}{8 v^3 \varkappa}. \tag{57}$$

Nun ist nach (46)

$$\Sigma = \sum \frac{R_h^2}{\Theta_h \Theta_h'},$$

worin R_h die Erregung des Vectors $\mathfrak{X}_h$ misst; dazu folgt aus (9)

$$\frac{2 v^2 \varkappa}{\omega^2 \vartheta^3} = \sum \frac{\varepsilon_h a_h}{\Theta_h \Theta_h'}. \tag{58}$$

Bei Einführung dieser Werthe ergiebt sich aus (57)

$$\frac{E}{A} = \frac{\Delta \sum \frac{R_h^2}{\Theta_h \Theta_h'}}{4 v \sum \frac{a_h \varepsilon_h}{\Theta_h \Theta_h'}}. \tag{59}$$

Soll dieser Ausdruck bei einem und demselben bestimmt temperirten Körper von der Farbe unabhängig sein, so muss offenbar

$$R_h^2 \Delta = 4 v a_h \varepsilon_h k^2 \tag{60}$$

sein, wobei k eine dem Körper individuelle Function der Temperatur bezeichnet. Da a_h und ε_h in der elektrischen Lichttheorie von der Periode unabhängig sind, so muss gleiches von $R_h^2 \Delta$ gelten, und da kein Grund vorhanden ist, Δ mit der Farbe variiren zu lassen, so darf man hieraus auch für R_h die Unabhängigkeit von τ folgern.

Ist die Relation (60) erfüllt, so nimmt die Gleichung (59) die Gestalt an

$$\frac{E}{A} = k^2; \tag{61}$$

zur allgemeinen Gültigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes ist dann also nur noch erforderlich, dass k von der Substanz unabhängig ist und somit *eine universelle Function der Temperatur* darstellt.

Nun ist nach (3), (4) und (46) R_h die reelle Amplitude der Vectorcomponente P_h, welche die Schwingungen der Componente $\mathfrak{X}_h$ erregt. Die Gültigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes ist also einerseits zwar vereinbar mit der denkbar einfachsten Annahme, dass R_h von der Periode unabhängig ist,

Digitized by Google

andererseits verlangt sie aber eine nahe Beziehung von R_h zu den dem Medium individuellen Constanten a_h und ε_h, welche bez. die Dämpfung der Eigenschwingungen von $\mathfrak{X}_h$ und den Einfluss von $\mathfrak{X}_h$ auf die Lichtschwingungen messen, die kaum direct zu begründen sein dürfte.

Es findet also zwischen dem Kirchhoff'schen Gesetz und den Differentialgleichungen der Optik ein ähnliches Verhältniss statt, wie zwischen gewissen allgemeinen Sätzen der Thermodynamik und der kinetischen Theorie der Gase und Flüssigkeiten. Die ersteren sind nicht direct aus der letzteren zu gewinnen; ihre Gültigkeit verlangt vielmehr die Erfüllung specieller Bedingungen, deren Bestehen sich aus der kinetischen Hypothese keineswegs von selbst ergiebt. —

Der Ausdruck (43) für das Emissionsvermögen der Platte nimmt bei Einführung der Beziehung (60) und des Brechungsverhältnisses $v/\omega = n$ die folgende Form an

$$E = \frac{4 n k^2 (1 - \varepsilon \varepsilon')}{(n^2(1 + \varkappa^2) + 1)(1 - \varepsilon \varepsilon') + 2n(1 + \varepsilon \varepsilon')}, \tag{62}$$

worin nach dem Vorstehenden k^2 eine universelle Function der Temperatur darstellt.

Bei so schwacher Absorption, dass $2l\varkappa/\omega\vartheta = 4\pi l n \varkappa/\lambda$ neben Eins vernachlässigt werden kann, giebt dies einfacher

$$E = \frac{4\pi\varkappa l n k^2}{\lambda}, \tag{63}$$

bei so starker, dass $\varepsilon\varepsilon'$ neben Eins unmerklich ist, dagegen

$$E = \frac{4 n k^2}{(n+1)^2 + n^2 \varkappa^2}; \tag{64}$$

ist noch $n\varkappa$ gross neben $(n+1)$, so wird hieraus höchst einfach

$$E = \frac{4 n k^2}{(n\varkappa)^2}. \tag{65}$$

Im ersten Falle begünstigt, im letzten beeinträchtigt also ein grösseres $n\varkappa$ die Emission. —

Die vorstehenden Entwickelungen lassen sich nach dem p. 368 Gesagten sofort auf krystallinische Medien übertragen, wenn man nur die X- und die Y-Axe speciell in die der Wellenebene zugehörigen Polarisationsrichtungen legt und für die

Digitized by Google

ihnen parallelen Vectorcomponenten $\mathfrak{X}_h$, $\mathfrak{Y}_h$ *verschiedene* Parameter a_h, b_h, ε_h und a'_h, b'_h, ε'_h einführt.

Die Beziehung (60) resultirt dann für jede dieser Componenten, d. h., es gilt für die X-Componente

$$R_h^2 \Delta = 4 v a_h \varepsilon_h k^2,$$

für die Y-Componente

$$R_h'^2 \Delta' = 4 v a'_h \varepsilon'_h k^2,$$

wobei k nach dem Kirchhoff'schen Satz in beiden Formeln das gleiche sein muss. In leuchtenden krystallinischen Körpern verlangt jener Satz also, dass die Erregung nach den beiden einer ebenen Welle zugehörigen Polarisationsrichtungen eine verschiedene Stärke besitzt.

3) Ein besonders lebhaftes Interesse haben in neuester Zeit die Strahlungserscheinungen im Magnetfelde, die sogenannten Zeeman-Effecte, in Anspruch genommen. Wir wollen untersuchen, was der Kirchhoff'sche Satz über die bei ihnen stattfindenden Erregungen aussagt. Hierzu erweitern wir unsere Ausgangsformeln in der unlängst benutzten Weise[1]) und schreiben für alle drei Vectorcomponenten, unter Voraussetzung einer zur Z-Axe parallelen magnetischen Feldstärke R und für eine *parallel* mit R fortschreitende Welle die Bedingungen wie folgt:

$$(66) \qquad \frac{\partial^2 \mathfrak{X}}{\partial z^2} = v^2 \frac{\partial^2 X}{\partial z^2}, \quad \frac{\partial^2 \mathfrak{Y}}{\partial z^2} = v^2 \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2}, \quad \frac{\partial^2 \mathfrak{Z}}{\partial z^2} = 0;$$

$$(67) \qquad \mathfrak{X} = X + \sum \mathfrak{X}_h, \quad \mathfrak{Y} = Y + \sum \mathfrak{Y}_h, \quad \mathfrak{Z} = Z + \sum \mathfrak{Z}_h,$$

$$(68) \quad \begin{cases} \mathfrak{X}_h + a_h \dfrac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial t} + b_h \dfrac{\partial^2 \mathfrak{X}_h}{\partial t^2} + c_h R \dfrac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t} - \varepsilon_h X = F_h e^{it/\vartheta}, \\ \mathfrak{Y}_h + a_h \dfrac{\partial \mathfrak{Y}_h}{\partial t^2} + b_h \dfrac{\partial^2 \mathfrak{Y}_h}{\partial z^2} - c_h R \dfrac{\partial \mathfrak{X}_h}{\partial z} - \varepsilon_h Y = G_h e^{it/\vartheta}, \\ \mathfrak{Z}_h + a_h \dfrac{\partial \mathfrak{Z}_h}{\partial t} + b_h \dfrac{\partial^2 \mathfrak{Z}_h}{\partial t^2} - \varepsilon_h Z = H_h e^{it/\vartheta}. \end{cases}$$

Hierin stellen F_h, G_h und H_h die complexen Amplituden der auf $\mathfrak{X}_h$, $\mathfrak{Y}_h$ und $\mathfrak{Z}_h$ wirkenden Erregungen dar. Für die Vectorcomponenten Z, $\mathfrak{Z}$, $\mathfrak{Z}_1$, ... $\mathfrak{Z}_h$ sind die Gleichungen von der Einwirkung des Magnetfeldes frei; es behält für sie also das p. 367 ff. Gesagte Gültigkeit.

[1]) W. Voigt, Wied. Ann. **67.** p 345. 1899.

Digitized by Google

Setzt man

$$X = Ue^{it/\vartheta}, \quad \mathfrak{X} = \mathfrak{U}e^{it/\vartheta}, \quad \mathfrak{X}_h = \mathfrak{U}_h e^{it/\vartheta}, \text{ u. s. f.} \tag{69}$$

und

$$\vartheta^2 + ia_h\vartheta - b_h = \Theta_h, \; c_h\vartheta^2 R = \Phi_h, \tag{70}$$

so erhält man aus den ersten beiden Formeln (68)

$$\begin{cases} \mathfrak{U}_h\Theta_h + i\mathfrak{V}_h\Phi_h - \varepsilon_h\vartheta^2 U = F_h\vartheta^2, \\ \mathfrak{V}_h\Theta_h - i\mathfrak{U}_h\Phi_h - \varepsilon_h\vartheta^2 V = G_h\vartheta^2; \end{cases} \tag{71}$$

oder auch

$$\begin{cases} \mathfrak{U}_h(\Theta_h^2 - \Phi_h^2) = \varepsilon_h\vartheta^2(U\Theta_h - iV\Phi_h) + \vartheta^2(F_h\Theta_h - iG_h\Phi_h), \\ \mathfrak{V}_h(\Theta_h^2 - \Phi_h^2) = \varepsilon_h\vartheta^2(V\Theta_h + iU\Phi_h) + \vartheta^2(G_h\Theta_h - iF_h\Phi_h). \end{cases} \tag{72}$$

Die Combination dieser Werthe mit den Definitionen von $\mathfrak{X}$ und $\mathfrak{Y}$ in (67) liefert aber

$$\begin{cases} \mathfrak{U} = U\left(1 + \vartheta^2\sum\frac{\varepsilon_h\Theta_h}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2}\right) - iV\vartheta^2\sum\frac{\varepsilon_h\Phi_h}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2} \\ \qquad + \vartheta^2\sum\frac{F_h\Theta_h - iG_h\Phi_h}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2}, \\ \mathfrak{V} = V\left(1 + \vartheta^2\sum\frac{\varepsilon_h\Theta_h}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2}\right) + iU\vartheta^2\sum\frac{\varepsilon_h\Phi_h}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2} \\ \qquad + \vartheta^2\sum\frac{G_h\Theta_h + iF_h\Phi_h}{\Theta_h^2 - \Phi_h^2}, \end{cases} \tag{73}$$

wofür wir kurz schreiben:

$$\begin{cases} \mathfrak{U} = U\alpha - iV\beta + \vartheta^2 S, \\ \mathfrak{V} = V\alpha + iU\beta + \vartheta^2 T. \end{cases} \tag{74}$$

Die ersten beiden Gleichungen (66) werden hiernach zu

$$\begin{cases} \frac{1}{\vartheta^2}(U\alpha - iV\beta) + S + v^2\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = 0, \\ \frac{1}{\vartheta^2}(V\alpha + iU\beta) + T + v^2\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = 0. \end{cases} \tag{75}$$

Führt man ein:

$$U + iV = 2\Omega_1, \quad U - iV = 2\Omega_2,$$

also

$$U = \Omega_1 + \Omega_2, \quad iV = \Omega_1 - \Omega_2, \tag{76}$$

Digitized by Google

wobei Ω_1 eine positiv, Ω_2 eine negativ rotirende circularpolarisirte Welle bestimmt, so erhält man leicht:

$$(77)\qquad \begin{cases} \Omega_1 \frac{\alpha - \beta}{\vartheta^2} + \frac{1}{2}(S + iT) + v^2 \frac{\partial^2 \Omega_1}{\partial z^2} = 0, \\ \Omega_2 \frac{\alpha + \beta}{\vartheta^2} + \frac{1}{2}(S - iT) + v^2 \frac{\partial^2 \Omega_2}{\partial z^2} = 0. \end{cases}$$

Diese zwei Formeln sind mit (12) gleichgestaltet und liefern die folgenden Integrale:

$$(78)\qquad \begin{cases} \Omega_1 = e^{iz/o_1\vartheta}\left(C_1 + \frac{io_1\vartheta}{4v^2}\int_{(z)}(S + iT)_\zeta e^{-i\zeta/o_1\vartheta}d\zeta\right) \\ \quad + e^{-iz/o_1\vartheta}\left(C_1' - \frac{io_1\vartheta}{4v^2}\int_{(z)}(S + iT)_\zeta e^{+i\zeta/o_1\vartheta}d\zeta\right), \\ \Omega_2 = e^{iz/o_2\vartheta}\left(C_2 + \frac{io_2\vartheta}{4v^2}\int_{(z)}(S - iT)_\zeta e^{-i\zeta/o_2\vartheta}d\zeta\right) \\ \quad + e^{-iz/o_2\vartheta}\left(C_2' - \frac{io_2\vartheta}{4v^2}\int_{(z)}(S - iT)_\zeta e^{+i\zeta/o_2\vartheta}d\zeta\right), \end{cases}$$

in denen o_1, o_2, die complexen Geschwindigkeiten der beiden Wellen, gegeben sind durch

$$(79)\qquad \begin{cases} \left(\frac{v}{o_1}\right)^2 = \alpha - \beta = 1 + \vartheta^2 \sum \frac{\varepsilon_h}{\Theta_h + \Phi_h}, \\ \left(\frac{v}{o_2}\right)^2 = \alpha + \beta = 1 + \vartheta^2 \sum \frac{\varepsilon_h}{\Theta_h - \Phi_h}. \end{cases}$$

und ausserdem gilt

$$(80)\qquad S + iT = \sum \frac{F_h + iG_h}{\Theta_h + \Phi_h},\quad S - iT = \sum \frac{F_h - iG_h}{\Theta_h - \Phi_h}.$$

Die Grenzbedingungen (18) oder (19) für den normalen Uebergang einer Welle aus dem leeren Raum in den Körper, auf den sich die obigen Formeln beziehen, sind hier in gleicher Weise für die X- und die Y-Componenten aufzustellen, und man erkennt leicht, dass man aus ihnen für Ω_1 und Ω_2 folgern kann

$$(81)\qquad \overline{\Omega_1'} = \overline{\Omega_1},\ \overline{\frac{\partial \Omega_1'}{\partial z}} = \overline{\frac{\partial \Omega_1}{\partial z}};\quad \overline{\Omega_2'} = \overline{\Omega_2};\ \overline{\frac{\partial \Omega_2'}{\partial z}} = \overline{\frac{\partial \Omega_2}{\partial z}},$$

wobei Ω_1', Ω_2' sich, wie p. 370, auf den leeren Raum beziehen.

Ω_1 und Ω_2 unterliegen somit ganz denselben Bedingungen, wie früher X bezw. Y, mit dem einzigen Unterschied, dass

Digitized by Google

$\frac{1}{2}(S + iT)$ und $\frac{1}{2}(S - iT)$ an Stelle des früheren S, oder $\frac{1}{2}(F_h + iG_h)$ und $\frac{1}{2}(F_h - iG_h)$ an Stelle des früheren F_h stehen.

Demgemäss werden auch alle die früheren Resultate mutatis mutandis gültig bleiben. Insbesondere wird für die durch Ω_1 bez. Ω_2 gegebene Welle aus (57) folgen

$$\frac{E_1}{A_1} = \frac{\omega_1^2 \vartheta^3 \Delta \Sigma_1}{8 v^3 \varkappa_1}, \quad \frac{E_2}{A_2} = \frac{\omega_2^2 \vartheta^3 \Delta \Sigma_2}{8 v^3 \varkappa_2}, \tag{82}$$

wobei wegen $\Phi = \Phi'$

$$\left\{\begin{aligned} \Sigma_1 &= \tfrac{1}{2} \sum \frac{(F_h F_h' + G_h G_h')}{(\Theta_h + \Phi_h)(\Theta_h' + \Phi_h)}, \\ \frac{2 v^2 \varkappa_1}{\omega_1^2 \vartheta^3} &= \sum \frac{\varepsilon_h a_h}{(\Theta_h + \Phi_h)(\Theta_h' + \Phi_h)}, \\ \Sigma_2 &= \tfrac{1}{2} \sum \frac{(F_h F_h' + G_h G_h')}{(\Theta_h - \Phi_h)(\Theta_h' - \Phi_h)}, \\ \frac{2 v^2 \varkappa_2}{\omega_2^2 \vartheta^3} &= \sum \frac{\varepsilon_h a_h}{(\Theta_h - \Phi_h)(\Theta_h' - \Phi_h)} \end{aligned}\right. \tag{83}$$

ist. Nun muss nach Symmetrie die Erregung in allen Richtungen senkrecht zu den Kraftlinien des Magnetfeldes die gleiche sein; man kann also setzen

$$F_h F_h' = G_h G_h' = R_h^2, \tag{84}$$

wo dann R_h die mittlere reelle Amplitude des erregenden Vectors bezeichnet, und man erkennt, dass sich jetzt der Kirchhoff'sche Satz aus den Formeln (82) ergiebt, wenn nur

$$R_h^2 \Delta = 4 v a_h \varepsilon_h k^2 \tag{85}$$

ist, wobei k^2 die frühere universelle Function der Temperatur bezeichnet. —

Für eine *normal* zu R, z. B. nach der X-Axe fortschreitende ebene Welle treten an Stelle von (66) die Gleichungen

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{X}}{\partial t^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 \mathfrak{Y}}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 Y}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial^2 \mathfrak{Z}}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2}; \tag{86}$$

(67) und (68) bleiben ungeändert.

Die Gleichungen für die parallel Z schwingenden Vectorcomponenten sind von der Feldstärke völlig frei und stimmen mit den Formeln (1) bis (3) überein; sie führen also zu den analogen Resultaten, insbesondere auch, wenn man $H_h H_h' = R_h^2$ setzt, zu der früheren Relation $R_h^2 \Delta = 4 v a_h \varepsilon_h k^2$.

Digitized by Google

Unter den parallel X schwingenden Componenten ist ähnlich, wie p. 381, $\mathfrak{Z}$, so jetzt $\mathfrak{X}$, und somit $\mathfrak{U}$ gleich Null. Aus (74) folgt somit nunmehr

$$\mathfrak{B} = V\left(\alpha - \frac{\beta^2}{\alpha}\right) + \vartheta^2\left(T - \frac{i\beta}{\alpha} S\right), \tag{87}$$

und mit Hülfe dieses Werthes aus der zweiten Formel (86)

$$\frac{V}{\vartheta^2}\left(\alpha - \frac{\beta^2}{\alpha}\right) + \left(T - \frac{i\beta}{\alpha} S\right) + v^2 \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0, \tag{88}$$

eine Beziehung, die wiederum mit (12) gleichgestaltet ist und dieselbe Behandlung gestattet. Für die complexe Geschwindigkeit o dieser normal zu den Kraftlinien des Magnetfeldes schwingenden Welle gilt hiernach die Formel

$$\left(\frac{v}{o}\right)^2 = \alpha - \frac{\beta^2}{\alpha}; \tag{89}$$

für das Verhältniss E/A bleibt die Formel (57), d. h.

$$E/A = \frac{\omega^2 \vartheta^2 \Delta \Sigma}{8 v^2 \varkappa}$$

gültig, wobei $2v^2\varkappa/\omega^2$ der imaginäre Theil von $\alpha - \beta^2/\alpha$ und

$$\left\{\begin{aligned} \Sigma &= \sum \frac{G_h G_h' \Theta_h \Theta_h' + F_h F_h' \Phi_h^2}{(\Theta_h^2 - \Phi_h^2)(\Theta_h'^2 - \Phi_h^2)} \\ &+ \frac{\beta\beta'}{\alpha\alpha'} \sum \frac{F_h F_h' \Theta_h \Theta_h' + G_h G_h' \Phi_h^2}{(\Theta_h^2 - \Phi_h^2)(\Theta_h'^2 - \Phi_h^2)} \end{aligned}\right. \tag{90}$$

ist. Berücksichtigt man die Beziehung (84), so ergiebt sich einfacher

$$\Sigma = \left(1 + \frac{\beta\beta'}{\alpha\alpha'}\right) \sum \frac{R_h^2(\Theta_h \Theta_h' + \Phi_h^2)}{(\Theta_h^2 - \Phi_h^2)(\Theta_h'^2 - \Phi_h^2)}. \tag{91}$$

Nun ist aber neben Eins β/α, und somit β'/α', als eine Grösse erster Ordnung in Bezug auf die stets äusserst kleine Wirkung des Magnetfeldes zu betrachten, und es darf der Ansatz (68) als nur bis auf Glieder *erster* Ordnung genau gelten. Somit kann sowohl bei der Bestimmung von $2v^2\varkappa/\omega^2$, als bei der von Σ, das Glied *zweiter* Ordnung, d. h. also β^2/α^2 bez. $\beta\beta'/\alpha\alpha'$ neben Eins ignorirt werden.

Wir gelangen so zu dem Werthpaar

$$\left\{\begin{aligned} \frac{2v^2\varkappa}{\omega^2\vartheta^2} &= \sum \frac{\varepsilon_h a_h(\Theta_h \Theta_h' + \Phi_h^2)}{(\Theta_h^2 - \Phi_h^2)(\Theta_h'^2 - \Phi_h^2)}, \\ \Sigma &= \sum \frac{R_h^2(\Theta_h \Theta_h' + \Phi_h^2)}{(\Theta_h^2 - \Phi_h^2)(\Theta_h'^2 - \Phi_h^2)}; \end{aligned}\right. \tag{92}$$

Digitized by Google

und der Kirchhoff'sche Satz führt in der p. 379 und 381 angewandten Weise zu der Beziehung

$$R_h^2 \, \Delta = 4 \, v \, a_h \, \varepsilon_h \, k^2$$

zurück.

Hiernach ergiebt sich, dass die Art und die Stärke der *Erregung* in einem leuchtenden Körper durch die Einwirkung eines Magnetfeldes nicht geändert wird, und dass die geänderte *Emission* nur auf den geänderten Bedingungen beruht, denen die Schwingungsvectoren infolge der ausgeübten magnetischen Kraft unterliegen.

Resultate.

Es ist im Vorstehenden versucht worden, die Gleichungen der Optik durch Einführung von Gliedern, welche *Erregungen* der für die Schwingungen der ponderabeln Theile charakteristischen Vectoren ausdrücken, so zu erweitern, dass sie nunmehr auch Vorgänge der *Emission* umfassen, und es ist untersucht worden, welche Eigenschaften jenen Gliedern, die sich als Vectorcomponenten darstellen und kurz als Erregungen bezeichnet werden mögen, beizulegen sind, damit die durch sie veranlassten Vorgänge dem Kirchhoff'schen Gesetz von der Proportionalität zwischen Emissions- und Absorptionsvermögen (E und A) genügen. Dabei ist der Einfachheit halber die leuchtende Substanz in Form einer planparallelen Platte vorausgesetzt, die in parallelen Schichten homogen erregt wird, und die somit in der zu diesen Schichten normalen Richtung ebene Wellen aussendet; analog ist auch nur die Absorption normal auffallender ebener homogener Wellen betrachtet.

Es zeigt sich dann zunächst in dem Falle einer *regelmässigen* Erregung und *regelmässig* schwingender einfallender Wellen, keinerlei Möglichkeit, das berechnete Verhältniss E/A mit dem Kirchhoff'schen Gesetz in Einklang zu bringen, was sich daraus erklärt, dass dieses Gesetz in letzter Instanz nur auf Emission und Absorption *ungeordneter* Bewegungen anwendbar ist, und solche in dem vorausgesetzten Fall jedenfalls nicht stattfinden.

Um nun soweit, wie das mit den Grundvorstellungen der Optik vereinbar scheint, *ungeordnete* Bewegungen zu erhalten, ist weiterhin angenommen worden, dass die betrachtete Platte

Digitized by Google

in eine sehr grosse Anzahl dünner und gleicher Schichten zerfällt, deren Erregungen *incohärent* sind, und dass auch die absorbirten Wellenzüge derart aus sich einander anschliessenden *incohärenten* Theilen bestehen, dass die an der Vorder- und die an der Hinterfläche der Platte reflectirten Wellen nicht miteinander interferiren.

Auch jetzt lässt sich das Resultat der Theorie allgemein und streng mit dem Kirchhoff'schen Gesetz nicht in Einklang bringen, da der aus ihr folgende Werth für E/A zunächst noch von der Dicke der betrachteten Schicht abhängig bleibt. Indessen kann gerade in den Fällen, wo die oben bezüglich der Incohärenz der einfallenden Schwingungen gemachte Annahme erfüllt ist, diese Abhängigkeit als sehr gering in Annäherung vernachlässigt werden.

Geschieht dies, so lässt sich das Verhältniss E/A dem Kirchhoff'schen Gesetz conform gestalten durch Einführung einer gewissen, überaus einfachen Beziehung, welche die Parameter der Erregungen mit gewissen optischen Constanten des erregten Mediums verknüpft.

Die Betrachtung gestattet die Erweiterung auf krystallinische Körper und führt hier zu der Nothwendigkeit von mit der Richtung variabeln Erregungen.

Schliesslich sind die erörterten Grundgedanken auf den Fall eines isotropen Körpers angewandt, der sich in einem *Magnetfelde* befindet. Der Kirchhoff'sche Satz ergiebt hier, dass die Erregungen von der Feldstärke unabhängig sein müssen, dass demgemäss also die geänderten Emissionen (die sogenannten Zeemann-Effecte) allein von den durch das Magnetfeld bewirkten Aenderungen der Bedingungen herrühren, denen die Schwingungsvectoren unterliegen.

Göttingen, im December 1898.

(Eingegangen 3. Januar 1899.)

Digitized by Google

7. *Studien über Polarisationscapacität; von Arthur Melville Scott.*

1. Einleitung.

Ueber die Bestimmung der Polarisationscapacität sind zahlreiche Untersuchungen ausgeführt worden, und zwar nach verschiedenen Methoden; in neuerer Zeit ist die Wheatstone-Kohlrausch'sche Brückencombination (Wechselstrom und Nullinstrument) in beinahe allen Methoden benutzt worden. Diese Methoden lassen sich in zwei Klassen theilen. In dem einen Falle wird die Capacität einer Zelle durch eine passende Selbstinduction compensirt und der Werth der Polarisationscapacität daraus berechnet, in dem anderen Falle wird die Capacität der Zelle direct mit der eines Condensators verglichen.

Die Theorie des Verhaltens der Polarisation gegen Wechselstrom verdankt man bekanntlich Kohlrausch [1]); er fand auch eine experimentelle Bestätigung seiner Resultate, wenigstens in erster Annäherung, in der gegenseitigen Wirkung von Selbstinduction und Polarisation auf ein Elektrodynamometer.

Weitere Untersuchungen nach dieser Methode mit unwesentlichen Abänderungen sind von verschiedenen Forschern ausgeführt worden.[2])

Nach Vorschlag von Nernst [3]) hat Gordon [4]) eine neue Methode zur Bestimmung von Polarisationscapacitäten studirt und ausgearbeitet. Der Hauptpunkt der Methode liegt in einer directen Vergleichung der Capacität einer Zelle mit der eines Condensators in der Wheatstone'schen Brückenanordnung.

Der Zweck meiner Untersuchungen war:

I. die Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmem-

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **148**. p. 143. 1873; Jubelband p. 296. 1874.

2) Vgl. die Literatur bei Gordon, Wied. Ann. **61**. p. 1. 1897.

3) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **14**. p. 622. 1894.

4) Gordon, Zeitschr. f. Elektrochemie **3**. p. 163. 1896; Wied. Ann. **61**. p. 1. 1897.

Digitized by Google

branen zu untersuchen. (Von diesem Theil ist eine vorläufige Mittheilung schon erschienen.)[1])

II. den Einfluss einer von äusserer elektromotorischer Kraft erzeugten Polarisation auf die gleichzeitig mit Wechselstrom gemessene Capacität zu bestimmen.

III. den Einfluss des Druckes auf die Polarisationscapacität zu untersuchen.

2. Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen.

Bezüglich der Polarisationserscheinungen an dünnen Metallmembranen hatten Nernst und ich in einer früheren Mittheilung bereits die Forderungen der Theorie entwickelt.[1]) Wenn die von Luggin zur Erklärung der Erscheinung angenommenen Poren in Blattgold thatsächlich existiren, so muss sich der Strom auf seinem Wege nach Maassgabe des Widerstandes der Poren und der Polarisationscapacität des Blattgoldes zwischen Poren und Metall theilen. Wenn man einen mit unpolarisirbaren Elektroden und einem Golddiaphragma versehenen elektrolytischen Trog als einen Zweig einer Brückencombination schaltet, berechnen sich Widerstand und Capacität des Troges nach der Formel

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{c_2}{c_1} = \frac{w_1'}{w_2'} = \frac{w_3}{w_4}$$

wo w_1 Widerstand des Troges + Widerstand der Poren,
w_1' Widerstand des Troges + Widerstand des Metalles,
c_1 Polarisationscapacität der Membran,
und w_2, w_2', c_2 die entsprechenden Grössen im compensirenden Zweige der Brücke bedeuten (vgl. Fig. 1).

Prüfung der Gleichung. Um die Gleichung der Nullpunktsbedingungen einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, wurde ein Goldblech von 0,03 mm Dicke, in das ein Loch von etwa 0,018 qmm Querschnitt gestossen war, als Diaphragma benutzt. Durch variable Widerstände und eine leicht zu verändernde Capacität wurde die Einrichtung so getroffen, dass das Verhältniss w_3/w_4 beliebig variirt werden konnte. Als w_2 und w_2' dienten Flüssigkeitswiderstände, als c_2 ein kleiner Con-

1) W. Nernst u. A. M. Scott, Wied. Ann. Jubelband. p. 386. 1897.

Digitized by Google

densator aus Aluminiumdrähten in gutleitender Schwefelsäure, der nach dem Verfahren von Haagn[1]) vorbereitet war. Zwei Drähte von ca. 2 cm Länge und 0,3 mm Durchmesser tauchten in die Säure; nachdem diese ein paar Minuten als Elektroden der Einwirkung von 10 Volt ausgesetzt waren, verhielten sie sich beinahe wie ein wahrer Condensator, und stellten eine variable Capacität von ca. 0,01—0,1 Mikrof. dar. Das Minimum war sehr gut, und die Einstellung innerhalb 0,1 Proc. genau. Unmittelbar nach jeder einzelnen Messung wurde die Capacität dieses Condensators mit einem Edelmann'schen Glimmercondensator verglichen, der sich als sehr constant erwiesen hat. Nach Messungen von Gordon war der absolute Werth der Capacität dieses Condensators exact; die Widerstände wurden mit einem Widerstandskasten verglichen. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate.

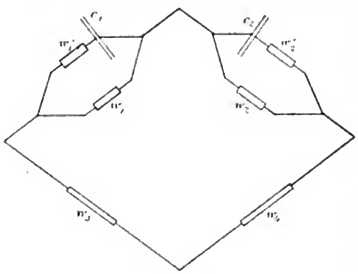


Fig. 1.

$\frac{w_3}{w_4}$	w_1	w_1'	c_1
30 : 70	521,5 Ω	225 Ω	0,0729 Mikrof.
40 : 60	520,5	239	0,0721
50 : 50	520	229	0,0724
60 : 40	519	237	0,0726
70 : 30	519,5	241	0,0727

Innerhalb der Versuchsfehler sind die Werthe constant, besonders der Porenwiderstand w_1 und die Capacität.

Messungen an Goldmembranen. Es wurden dann verschiedene Versuche mit Goldmembranen und derselben Anordnung gemacht, um zu sehen, ob auch hier der Strom sich vertheilt. Die Resultate sind nachstehend angegeben.

1) Haagn, Zeitschr. f. physik. Chem. **23**. p. 119. 1897.

Digitized by Google

	Dicke	w_1	w_1'	c_1	w
1. mit einfachem Blatt	0,00015 mm	225—131 Ω	— Ω	0,0045 Mkf.	120 Ω
2. mit doppeltem Blatt	0,00015	520—174	—	0,0112	120
3. mit einfachem Blatt	0,001	840—785	145	0,0189	117
4. mit einfachem Blatt	0,001	544—419	200	0,0208	116
5. mit massivem Blatt	0,03	520	234	0,0725	117

In 1. und 2. wurde ein Glasplattencondensator angewandt, in den übrigen Versuchen der Aluminiumcondensator. Der Widerstand w_2 sank während einiger Tage um den angegebenen Betrag, offenbar weil die Porosität stieg. w giebt den Widerstand der Zelle ohne die zwischengeschaltete Membran.

Bei 1. und 2. wurde ein mässig gutes Minimum bereits erhalten, wenn c_2 gleich Null war, aber das Minimum war tadellos, sobald die oben angegebenen Capacitäten parallel zu w_2 geschaltet waren. Die Schärfe der Einstellung stieg von ca. 1—2 Proc. auf 0,03 Proc. Ob vor c_2 ein mässig grosser Widerstand lag oder nicht, war, wie bei der Kleinheit von c_2 leicht erklärlich ist, gleichgültig; w_2' entzog sich also der Bestimmung, weil der Strom weitaus überwiegend durch die Poren und nur zum kleinsten Theil durch das Blattgold ging. Bei 3. und 4., mit etwas dickerem Blattgold, konnte w_2' ziemlich genau gemessen werden. Wie man sieht, ist dann also das Verhalten des mit einer künstlichen Pore versehenen Diaphragmas genau das des dünnen Blattgoldes (vgl. p. 390).

Es sei übrigens daran erinnert, dass die specifische Leitfähigkeit dünnen Blattgoldes mehrere Male kleiner[1]) als die massiven Goldes ist, was ebenfalls auf eine stark poröse Structur hindeutet.

Messungen an Platinmembranen. Aehnliche Versuche wurden zunächst mit dünnen Platinmembranen (0,001 mm) durch-

1) Vgl. dazu Hall, Phil. Mag. (5). **10.** p. 301. 1890; v. Ettingshausen und Nernst, Exner's Repertorium. p. 110. 1887; Krüger, Wied. Ann. **32.** p. 583. 1887.

Digitized by Google

geführt. Das Platin war mit Silber gewalzt, wie es von Arons[1]) beschrieben ist, und war von Herren Sy u. Wagner, Berlin, geliefert. Hier hat sich ergeben, dass der Widerstand w_2 ganz wegfällt; ein gutes Minimum war erreichbar ohne diesen Nebenschluss, d. h. *es waren keine Poren in dieser Membran.* Schaltete man parallel mit dem Condensatorzweig auch in diesem Fall einen Widerstand, so änderten sich die Verhältnisse, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

1. w_1	2. w_1	Einfluss
17 200 Ω	365 000 Ω	eine kleine Verschiebung des Minimums
8 900	200 000	Verschlechterung des Minimums
4 300	90 000	kein Minimum erreichbar

Bei 1. wurde ein platinirtes Blech angewandt, bei dem

$$w_1' = 127\ \Omega$$
$$c_1 = 337 \text{ Mikrof.}$$

war.

Bei 2. ein blankes Blech, bei dem

$$w_1' = 1100\ \Omega$$
$$c_1 = 0{,}0074 \text{ Mikrof.}$$

war.

Wir haben hier die beiden Extreme; wenn der Werth von c_2 zwischen den vorstehenden lag, hatte der Werth von w_2, bei dem ein störender Einfluss eintrat, eine entsprechende Grösse.

Um den Einfluss der Dicke auf die Polarisation zu bestimmen, wurde zuerst eine Reihe von Versuchen gemacht, welche die Polarisationscapacität der blanken Membran feststellen sollten. Es ergab sich aber, dass die Capacität keinen constanten Werth hat, und dass kein regelmässiger Unterschied existirt zwischen dem dünnen und einem dickeren Blech, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

1) Arons, Wied. Ann. 58. p. 680. 1896.

Digitized by Google

	Dicke	w_1'	c_1	w	$\Delta w = w_1' - w$
1	0,001 mm	170 Ω	0,128 Mkf.	120 Ω	50 Ω
2	0,001	246	0,0272	124	122
3	0,001	253	0,0828	120	133
4	0,001	190	0,0783	128	62
5	0,001	1100	0,0074	120	980
6	0,001	307	0,0742	127	180
7	0,001	270	0,0942	121	150
8	0,04	440	0,0248	124	316
9	0,04	380	0,0342	122	258
10	0,04	220	0,1525	118	102

Eine Vermehrung des Widerstandes durch Polarisation, die von Wien [1]) und Gordon [2]) beobachtet worden ist, trat immer ein; sie war auch bei Gold vorhanden, und in Fällen, wo die Capacität sehr klein war, erreichte sie einen ziemlich grossen Betrag.

Diese Zunahme Δw des Widerstandes verhielt sich umgekehrt wie die Capacität. Wenn die Capacität aus irgend welchem Grunde sehr gross wäre, so würde Δw so klein werden, dass man es vernachlässigen könnte. Ein Theil der Unregelmässigkeit in dem Werthe der Capacität kommt offenbar daher, dass die freie Oberfläche der Membran bei verschiedenen Versuchen nicht auf beiden Seiten gleich, und auch nicht immer dieselbe war. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, wurde eine Zelle construirt, bei der die Membran zwischen zwei mit einer Oeffnung von 3 mm Durchmesser versehenen Glasplatten gekittet wurde. Dies gab aber sehr wenig Unterschied, wie man aus der folgenden Tabelle ersieht.

	Dicke	w_1'	c_1	w	Δw
1	0,001 mm	220 Ω	0,0473	26 Ω	194 Ω
2	0,001	63	0,110	26	37
3	0,001	342	0,0293	26	316
4	0,001	88	0,0976	26	62
5	0,04	41	0,250	26	15

1) Wien, Wied. Ann. **58**. p. 37. 1896.
2) Gordon, Wied. Ann. **61**. p. 1. 1897.

Digitized by Google

Der Einfluss der Platinirung auf diese Erscheinung wird in der nächsten Tabelle gezeigt.

	Dicke	w_1'	c_1	w	Δw
1	0,001 mm	118 Ω	2,35 Mkf.	113 Ω	5 Ω
2	0,001	119	2,57	113,5	5,5
3	0,001	127	3,37	122	5
4	0,001	127,5	1,49	123	4,5
5	0,04	123	2,09	116	7
6	0,04	119	7,47	114	5
7	0,04	115	13,8	114	1
8	0,1	123,5	5,13	116	7,5

Wie zu erwarten war, wurde die Capacität durch Platinirung sehr erhöht, und der Widerstand verkleinert. Der Werth der Capacität hängt von der Platinirung ab, also von der Menge des Platinschwarzes oder der wirklichen Oberfläche; bei 1 und 2 waren die Membranen von demselben platinirten Stück und die Werthe beinahe gleich; bei den anderen haben sich sehr verschiedene Werthe ergeben, obgleich sie etwas constanter waren, als bei blankem Platin. *Von einer merklichen Depolarisation durch die dünne Membran ist aber bei Anwendung von Wechselstrom keine Rede.*

3. Einfluss einer Gleichstrompolarisation auf die Capacität.

Es sind von Gordon eine Reihe von Versuchen durchgeführt worden, um zu bestimmen, welche Factoren für die Werthe der Capacität bei Quecksilber und bei Platinelektroden maassgebend sind; es hat sich ergeben, dass bei Platinelektroden die Capacität sich etwas mit der Concentration des Elektrolyten ändert, während bei Quecksilberelektroden die Capacität in hohem Grade von der Hg-Concentration des Elektrolyten abhängt. Dass noch andere Factoren von grossem Einfluss sind, war sicher zu erwarten.

Für die Potentialdifferenz zwischen Platin und Elektrolyt haben wir die Formel:

$$E = \frac{R\,T}{n} \ln \frac{P}{p},$$

wo P die Lösungstension des in dem Platin occludirten Gases, und p der osmotische Druck der Wasserstoff- bez. Sauerstoff-

Digitized by Google

ionen im Elektrolyt, und n die elektrolytische Werthigkeit des occludirten Gases ist. Wenn nun die Menge des occludirten Wasserstoffs bez. Sauerstoffs eine Concentrationsänderung erleidet, so muss auch die Polarisationscapacität eine entsprechende Aenderung zeigen, weil eine gegebene Elektricitätsmenge, welche die Elektrode durchfliesst, offenbar um so grössere Aenderungen der Potentialdifferenz erzeugt, je kleiner die Menge occludirten Gases ist.

Am sichersten und einfachsten kann man diese Concentration des occludirten Gases dadurch ändern, dass man die Elektrode mit einer äusseren elektromotorischen Kraft polarisirt, wie es Helmholtz[1]) in seiner Untersuchung über galvanische Polarisation gethan hat, um den Einfluss des occludirten Gases zu bestimmen. Bei seiner Messung der Polarisationscapacität hat Gordon schon eine grosse Zunahme gefunden, nachdem er eine Zeit lang beide Elektroden kathodisch bez. anodisch polarisirt hatte. Die Beziehung zwischen der äusseren elektromotorischen Kraft und der gleichzeitig mit Wechselstrom gemessenen Capacität hat er aber nicht untersucht.

Von Orlich[2]) ist eine Einrichtung getroffen worden, um solche Bestimmungen durchzuführen, und er hat Messungen in Bezug auf Quecksilberelektroden in verschiedenen Salzlösungen gemacht. Er benutzte zwei Elektroden von gleicher Grösse, und es ist von Nernst[3]) darauf aufmerksam gemacht worden, dass die erhaltenen Resultate wohl übersichtlicher geworden wären, wenn er eine grosse und eine kleine Elektrode combinirt hätte. In der Methode, die ich anwandte, habe ich eine sehr kleine und eine grosse unpolarisirbare Elektrode angewandt, wodurch die Möglichkeit gegeben war, die kathodische und die anodische Polarisation gesondert zu untersuchen. Meine Methode ist übrigens etwas einfacher als die von Orlich angegebene. Ich habe die Beziehung zwischen äusserer polarisirender Kraft und der Polarisationscapacität für eine Anzahl Metalle in verschiedenen Elektrolyten untersucht. Wo nichts

1) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. **11.** p. 737. 1880.
2) Orlich, Dissertation, Berlin 1896.
3) W. Nernst, Jahrb. f. Elektrochem. **3.** p. 33. 1897.

Digitized by Google

anderes gesagt wird, ist normal H_2SO_4-Lösung als Elektrolyt verstanden.

Beschreibung der Methode. Um den Einfluss einer Gleichstrompolarisation unterhalb des Zersetzungspunktes des Elektrolyten auf die Polarisationscapacität zu bestimmen, lässt sich eine neue Modification der Wheatstone'schen Brückenanordnung, die mir von Prof. Nernst vorgeschlagen wurde, sehr gut verwenden. Es möge die folgende Fig. 2 die Anordnung veranschaulichen.

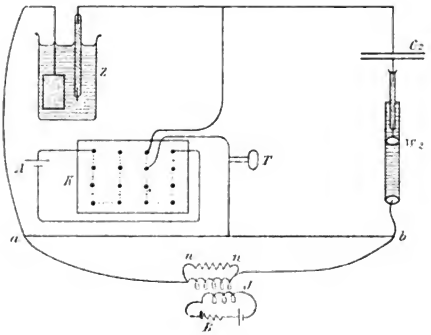


Fig. 2.

Die äussere elektromotorische Kraft wurde vor dem Telephon *T* eingeschaltet, und kam durch Telephon und Brückenwalze nach der Zelle *Z* hin, ohne irgend einen störenden Einfluss auf den Wechselstrom auszuüben. Indem man den Strom von dem Accumulator *A* durch einen Widerstandskasten *K* leitet und an zwei Stellen abzweigt, kann man durch Stöpseln jede beliebige Potentialdifferenz an den Elektroden der Zelle hervorrufen. c_2 war ein Glimmercondensator, dessen Capacität man durch Stöpseln von 0,1 bis 1,1 Mikrof. variiren konnte; der Widerstand w_2 bestand aus einer mit unpolarisirbaren Elektroden versehenen Flüssigkeitszelle, *a b* ist die Brückenwalze. Der Wechselstrom wurde durch ein gewöhnliches kleines Inductorium *J* mit Hammerunterbrecher erzeugt,

Digitized by Google

die Stärke wurde durch einen Ballastwiderstand B im primären Stromkreis und auch durch einen Nebenschluss nn im secundären Kreise regulirt.

Damit Variationen in der Empfindlichkeit des Telephons während der Messung nicht eintreten könnten, waren dauernd 10 Ohm aus dem Widerstandskasten vor das Telephon geschaltet.

Die Zelle Z bestand aus einem Becherglas von 150 ccm Inhalt mit zwei Elektroden, *von denen die eine im Verhältniss zu der anderen immer sehr gross war*, sodass die Polarisation nur auf der kleinen Elektrode sass, deren Capacität unter diesen Umständen allein gemessen wird.

4. Platin.

Beim ersten Versuch wurde eine kleine platinirte Spitze einer grossen (6 qcm), gut platinirten Elektrode, die als unpolarisirbar angesehen wurde, in n-H_2SO_4-Lösung gegenüber gestellt.

Die Spitze diente als Kathode für den Gleichstrom; mit steigender Spannung wurde sie immer stärker mit Wasserstoff beladen, nachdem vorher der Sauerstoff fortgeschafft war Die grosse Elektrode wurde als eine constante Sauerstoffelektrode angesehen. Das Resultat für zwei Messungen ist folgendes:

	Polarisirende E.M.K.	Absolutes Potential	Capacität 1. Messung	Capacität 2. Messung
1	0 V.	−1,08 V.	15,8 Mkf.	16,3 Mkf.
2	0,195	−0,885	14,5	15,7
3	0,39	−0,69	28.3	19,9
4	0,585	−0,495	36,8	22,1
5	0,78	−0,30	114,2	82,4
6	0,88	−0,20	203	166,2
7	0,97	−0,11	226	238
8	1,03	−0,05	187	224

Das absolute Potential ist das Potential zwischen der polarisirten Spitze und einer Wasserstoffelektrode. Bei An-

Digitized by Google

wendung einer elektromotorischen Kraft über 1,08 Volt traten immer Gasbläschen auf und störten die Messungen.

Die Elektrode hatte eine Oberfläche von ca. 0,3 qmm, also eine anfängliche Capacität von etwa 5000 Mikrof. pro cm^2. Nach ein paar Monaten war die Capacität bis auf ca. 2500 Mikrof. pro cm^2 gesunken. Diese Werthe sind in Uebereinstimmung mit den von Wien[1]) angegebenen, nämlich: 5400—8900 Mikrof. pro cm^2 für frisch platinirtes Platin, und ca. 2000 Mikrof. pro cm^2 für Platinelektroden, die länger im Gebrauch gewesen sind.

Die grossen Capacitäten in der vorhergehenden Tabelle konnte ich nur annähernd messen, doch sieht man, wie in der That die Polarisationscapacität durch den occludirten Wasserstoff sehr erhöht wird.

Nach dem Verfahren von Wien[2]) sind die einzigen einigermaassen constanten Werthe für die Polarisationscapacität von blankem Platin in H_2SO_4-Lösung die, welche man durch Messung gleich nach dem Ausglühen der Elektroden bekommt. Bei meinen Versuchen habe ich kurze Platindrähte in Glas eingeschmolzen, gut ausgeglüht, und sofort deren Capacität gemessen, zuerst ohne Polarisation, dann mit verschiedenen Spannungen polarisirt. Die ersten Versuche haben ganz unregelmässige Zahlen ergeben, und die Erscheinung wurde nur qualitativ festgestellt. Die Capacität einer frisch ausgeglühten Platinelektrode nimmt immer durch kathodische Polarisation zuerst ab; mit niedriger Spannung (0,2—0,3 Volt) dauert diese Abnahme sehr lange. Endlich wird ein Minimum erreicht und die Capacität bleibt einigermaassen constant, obgleich der absolute Werth in verschiedenen Fällen ganz verschieden ist; mit höherer Spannung wird das Minimum nicht erreicht, sondern die Capacität fängt wieder an zuzunehmen mit einer Geschwindigkeit, welche von der polarisirenden Spannung und wahrscheinlich auch von der Oberflächenbeschaffenheit oder von der Reinheit des Platins abhängt. Wenn das Platin mit Wasserstoff stark beladen ist, noch ehe die polarisirende Span-

1) M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 57. 1896.
2) l. c. p. 37.

Digitized by Google

nung den Zersetzungspunkt des Elektrolyten erreicht, so hat die Capacität einen Maximalwerth, der sehr gross ist. Wenn der Wasserstoff als Gas aus dem Platin entweicht, so sinkt die Capacität etwas, und nachdem der polarisirende Strom unterbrochen ist, sinkt sie ziemlich schnell.

Hier möchte ich auch eine Nebenerscheinung besprechen, welche neulich von Haber[1]) beschrieben wurde. Mit der Zeit färbte sich die kleine Kathode graubraun, und wurde schliesslich schwarz, während die Capacität indessen, wie gesagt, stieg. Diese sogenannte Selbstplatinirung ist schon vor vielen Jahren von De la Rive[2]) und Poggendorf[3]) beobachtet worden, der letztere hat auch den schwarzen Ueberzug als Platin erkannt, später hat Fromme[4]) lösliche Bestandtheile des Glases als Ursache der Färbung bei seinen Versuchen angenommen. Nach Haber ist diese Erscheinung mit einer Gewichtsabnahme der Kathode begleitet, was darauf hindeutet, dass sie durch Wirkung des occludirten Wasserstoffs verursacht wird, vielleicht durch Zwischenbildung einer Platinwasserstoffverbindung. Die grosse Zunahme der Capacität rührt zum Theil von dem occludirten Gase her, zum Theil von der grösseren Oberfläche der Elektrode, welche durch die Platinirung entsteht.

Nachdem zwei Spitzen gegen eine grosse platinirte Elektrode Monate lang kurzgeschlossen in n-H_2SO_4-Lösung gestanden hatten, wurden sie wieder unter kathodischer Polarisation untersucht. Nach dem Abwischen gab jede einen ziemlich constanten Werth, die Capacität pro cm^2 war aber bei den beiden Elektroden verschieden, was ich im wesentlichen einer ungleichen Fähigkeit, Gase zu occludiren, zuschreibe. Die nachstehende Tabelle giebt die Resultate. Die Columnen IV und VI geben die nach der angegebenen Zeit gemessenen Werthe der Capacität während Polarisation, V und VII geben die Werthe der Capacität, 5 Min. nach Unterbrechung des polarisirenden Stromes gemessen.

1) Haber, Zeitschr. f. Anorg. Chem. **12.** p. 447. 1898.
2) De la Rive, Pogg. Ann. **41.** p. 156. 1837; **45.** p. 421. 1838.
3) Poggendorff, Pogg. Ann. **61.** p. 605. 1844.
4) Fromme, Wied. Ann. **33.** p. 111. 1888.

Digitized by Google

	I. E.M.K.	II. Absolutes Potential	III. Zeit	1 IV. Capacität während Polarisat.	1 V. Capacität 5 Min. nachher	2 VI. Capacität während Polarisat.	2 VII. Capacität 5 Min. nachher
	0				0,275 Mkf.		0,177 Mkf.
1	0,197 V.	−0,883 V.	15 ½ St.	0,266 Mkf.	0,271	0,165 Mkf.	0,174
2	0,281	−0,799	1	0,295	0,270	0,182	0,174
3	0,328	−0,752	1	0,312	0,269	0,191	0,173
4	0,393	−0,687	3	0,330	0,275	0,200	0,174
5	0,492	−0,588	2	1,02		0,349	
			4	1,49		0,619	
			19	7,26	5,62	2,54	1,83
6	0,656	−0,424	7	10,4	9,20	3,37	2,66
7	0,984	−0,096	1/6	61,5	7,0	40,7	1,86
8	1,09	0,01	1/12	51,7	6,58	19,4	1.58
9	1,31	0,23	1/12	44,5	9,42	11,0	3,19

Erst mit einer Spannung von 0,49 Volt bleibt eine Aenderung der Capacität nach Aufhören der Polarisation bestehen.

Entsprechend jeder bestimmten Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden muss der Druck der occludirten Gase in der kleinen polarisirten Spitze einen bestimmten Werth haben, der nach der Formel

$$E = \frac{R\,T}{n}\,ln\,\frac{\Pi}{\pi}$$

zu berechnen ist. Setzen wir π, den Druck des Sauerstoffs, in der grossen Elektrode gleich eins, so lassen sich die Drucke der beiden Gase, Wasserstoff und Sauerstoff, aus der polarisirenden Kraft einzeln berechnen. Eine bestimmte Spannung, z. B. 0,197 Volt, entspricht dem Druck

$$-0{,}197 = \frac{0.058}{4}\,ln\,\Pi$$

für Sauerstoff, und

$$-(1{,}08-0{,}197) = \frac{0{,}058}{2}\,ln\,\Pi$$

für Wasserstoff.

Aus der folgenden Tabelle ersieht man die so berechneten Werthe:

Digitized by Google

	E.M.K.	Abs. Pot.	Cap.	Druck des Sauerstoffs in Atmosph.	Druck des Wasserstoffs in Atmosph.
1	0,197 V.	− 0,883 V.	0,266 Mkf.	$3{,}8\,(10^{-13})$	$2{,}8\,(10^{-30})$
2	0,281	− 0,799	0,295	$2{,}3\,(10^{-19})$	$3{,}5\,(10^{-27})$
3	0,328	− 0,752	0,312	$4{,}2\,(10^{-22})$	$8{,}5\,(10^{-25})$
4	0,393	− 0,687	0,330	$1{,}2\,(10^{-27})$	$4{,}9\,(10^{-23})$
5	0,492	− 0,588	7,26	$8{,}7\,(10^{-33})$	$1{,}9\,(10^{-20})$
6	0,656	− 0,424	10,40	$1{,}7\,(10^{-45})$	$3{,}2\,(10^{-16})$
7	0,984	− 0,096	61,50	$7{,}4\,(10^{-67})$	$2{,}0\,(10^{-3})$

Bei der Spannung 0,492 V. fängt der Druck des Wasserstoffs erst an, erheblich grösser als der des Sauerstoffs zu sein, und dadurch ist die dauernde Zunahme der Polarisationscapacität erklärlich.

Der Unterschied in den absoluten Werthen war erheblich:

	Kleinster Werth der Cap. pro cm²	Grösster Werth der Cap. pro cm²
1.	12,8 Mkf.	2960 Mkf.
2.	6,25	1940

Bei den Versuchen mit *anodischer Polarisation* wurde die grosse platinirte Kathode als eine constante Sauerstoffelektrode angenommen, da es sich nur um schwache Ströme handelte.

Die zwei in Glas eingeschmolzenen Elektroden waren gut ausgeglüht, und ihre Capacität sofort gemessen, zuerst ohne Polarisation. Es ergaben sich ziemlich constante Werthe für die anfängliche Capacität nach Ausglühen, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist. Der Verlauf der Capacität mit der polarisirenden Spannung ist auch angegeben.

	E.M.K.	Abs. Pot.	1. 2,08 mm²		2. 2,64 mm²	
			Cap.	C. pro cm²	Cap.	C. pro cm²
1	0 V.	−1,08 V.	1,08 Mkf.	51,9 Mkf.	1,31 Mkf.	49,6 Mkf.
2	0,195	−1,275	1,39	66,9	1,73	65,5
3	0,28	−1,36	1,44	69,2	1,79	67,8
4	0,325	−1,405	1,45	69,7	1,82	69,0
5	0,39	−1,47	1,44	69,2	1,80	68,2
6	0,43	−1,51	1,41	67,8	1,77	67,0
7	0,49	−1,57	1,37	65,8	1,72	65,2
8	0,56	−1,64	1,30	62,5	1,68	63,6
9	0,65	−1,73	1,20	57,7	1,64	62,6

Digitized by Google

Mit höherer Spannung war die Capacität nicht gut messbar; nach der Elektrolyse wurde sie ungefähr dieselbe wie gleich nach dem Ausglühen. Zwischen den Ablesungen war ein Zeitintervall von 2 Min.

Nachdem die beiden Spitzen einen Tag in H_2SO_4-Lösung gestanden hatten, wurde die Messung wieder durchgeführt.

	E.M.K.	Abs. Pot.	1.		2.	
			Capacität	C. pro cm²	Capacität	C. pro cm²
1	0 V.	−1,08 V.	1,04 Mkf.	50,0 Mkf.	1,33 Mkf.	50,4 Mkf.
2	0,195	−1,275	1,33	64,3	1,65	62,5
3	0,28	−1,36	1,39	66,9	1,69	64,0
4	0,325	−1,405	1,40	67,3	1,70	64,4
5	0,39	−1,47	1,41	67,8	1,70	64,4
6	0,43	−1,51	1,38	66,3	1,67	63,3
7	0,49	−1,57	1,34	64,4	1,63	61,7
8	0,56	−1,64	1,29	62,0	1,59	60,2
9	0,65	−1,73	1,24	59,5	1,48	55,7

Nach diesen Messungen ist die Capacität von frisch ausgeglühtem Platin in n-H_2SO_4 ca. 50 Mkf. pro cm²; Wien giebt den Werth 39 Mkf. pro cm² in *verdünnter Schwefelsäure* an. Durch anodische Polarisation wird die Capacität bis zu etwa 68 Mkf. erhöht, ein Maximum ist bei einer Polarisationsspannung von rund 0,4 Volt erreicht, was einer Uebersättigung des Platins mit Sauerstoff bei dieser Spannung zuzuschreiben sein dürfte. Sich selbst überlassen, und mit der grossen Elektrode kurz geschlossen, zeigten diese blanken Platinelektroden eine langsame Capacitätsabnahme, die wochenlang dauerte, bis schliesslich die Capacität viel kleiner ($^1/_6$ bis $^1/_4$) war, als gleich nach dem Ausglühen; verschiedene Elektroden zeigten aber ungleichmässige Abnahme. Eine frisch ausgeglühte Platinelektrode gegen eine Sauerstoffelektrode giebt sehr constante, zuerst nur langsam abnehmende Werthe der Capacität. Es ist zu vermuthen, dass das Platin nach dem Ausglühen eine gewisse Menge Sauerstoff occludirt enthält, während alle brennbaren Gase oxydirt sind; eine Zelle mit einer Sauerstoffelektrode und einer frisch ausgeglühten Platinelektrode in H_2SO_4-Lösung zeigt keine Potentialdifferenz.

Digitized by Google

5. Gold.

a) Kathodische Polarisation.

Aehnlich wie bei den Versuchen mit Platin wurden zunächst zwei kleine Goldelektroden untersucht, und deren Capacität gegen die Sauerstoffelektrode bei verschiedenen polarisirenden Spannungen gemessen. Die anfängliche Capacität war ziemlich constant; mit zunehmender Spannung stieg sie stetig, und nachdem der polarisirende Strom unterbrochen war, ging sie schnell auf den alten Werth zurück.

	E.M.K.	Abs. Pot.	1. Elektrode, 3,52 mm²		2. Elektrode, 4,32 mm²	
			Cap.	C. pro cm²	Cap.	C. pro cm²
1	0 V.	−1,08 V.	0,362 Mkf.	10,3 Mkf.	0,447 Mkf.	10,35 Mkf.
2	0,195	−0,885	0,368	10,5	0,484	11,2
3	0,28	−0,80	0,377	10,7	0,508	11,7
4	0,325	−0,755	0,383	10,9	0,524	12,1
5	0,39	−0,69	0,403	11,4	0,567	13,1
6	0,487	−0,593	0,459	13,0	0,631	14,6
7	0,65	−0,43	0,543	15,4	0,667	15,4
8	0,78	−0,30	0,598	17,0	0,718	16,6
9	0,975	−0,105	0,681	19,3	0,890	30,6

Den nächsten Tag wurden dieselben zwei Elektroden untersucht mit gleichem Resultat.

	E.M.K.	Abs. Pot.	1. Elektrode	2. Elektrode
			Cap.	Cap.
1	0 V.	−1,08 V.	0,370 Mkf.	0,451 Mkf.
2	0,195	−0,885	0,385	0,495
3	0,28	−0,80	0,406	0,524
4	0,325	−0,755	0,412	0,543
5	0,39	−0,69	0,431	0,563
6	0,487	−0,593	0,459	0,582
7	0,65	−0,43	0,531	0,637
8	0,78	−0,30	0,618	0,770
9	0,975	−0,105	0,745	1,04

Unter kathodischer Polarisation sind die Werthe der Capacität von Gold klein im Vergleich mit Platin.

Digitized by Google

b) Anodische Polarisation.

Nach Ausglühen und Poliren wurden die beiden Goldelektroden mit anodischer Polarisation gegen eine Sauerstoffelektrode untersucht.

	E.M.K.	Abs. Pot.	1. Elektrode		2. Elektrode	
			Cap.	C. pro cm²	Cap.	C. pro cm²
1	0 V.	−1,08	0,377 Mkf.	10,3 Mkf.	0,497 Mkf.	10,4 Mkf.
2	0,195	−1,275	0,416	11,4	0,553	11,6
3	0,28	−1,36	0,427	11,7	0,681	14,2
4	0,325	−1,445	0,429	11,8	0,721	15,1
5	0,39	−1,47	0,432	11,9	0,792	16,6
6	0,487	−1,567	0,468	12,9	0,852	17,8
7	0,65	−1,73	0,886	24,3	1,32	27,6
8	0,78	−1,86	0,980	26,9	1,44	30,1
9	0,975	−2,055	1,23	33,8	1,54	32,2
10	1,08	−2,16	1,76	48,4	2,08	43,5
11	Nach Elektrolyse	−2,38	5,80	159	6,41	134,0

Der anfängliche Werth der Capacität hat sich wieder zu ca. 10,35 Mikrof. pro cm² ergeben, mit zunehmender Polarisation nahm die Capacität immer zu, im Gegensatz zu Platin, wo ein Maximum der Capacität bei einer Polarisation von ca. 0,4 Volt gefunden war. Nach Electrolyse mit 1,3 Volt hatte die ohne gleichzeitige Polarisation gemessene Capacität einen ziemlich grossen Werth, der nachher allmählich abnahm.

Dieser hohe Werth der Capacität kommt wahrscheinlich daher, dass Gold bei dieser Spannung anfängt, in Lösung zu gehen.

Von Streintz[1]) ist diese Erscheinung beobachtet worden, welche sich bei einer Spannung von 3,3 Volt durch einen purpurrothen Niederschlag geäussert hat. Ich habe Versuche mit Restströmen angestellt, um die Anwesenheit von Goldspuren in der Lösung zu zeigen, aber ohne Erfolg.

Kleine Elektroden aus Platin und Gold wurden als Kathode gebraucht, als Anode diente eine grosse, mit Sauer-

1) Streintz, Wied. Ann. **33** p. 469. 1888.

Digitized by Google

stoff beladene platinirte Elektrode. Die kleinen Elektroden hatten ungefähr gleiche Oberfläche, und alle Bedingungen waren sonst genau dieselben. Die Messung geschah mittels eines Wiedemann'schen Galvanometers, welches mit einem Clarkelement geaicht wurde. In der Tabelle ist die Stromstärke in Ampères entsprechend den verschiedenen Spannungen angegeben.

E.M.K.	Stromstärke	
	Gold	Platin
0,659 V.	4,11 (10−8) Amp.	14,2 (10−8) Amp.
0,683	4,46 (10−8)	14,61 (10−8)
0,707	5,14 (10−8)	15,30 (10−8)
0,733	6,52 (10−8)	15,99 (10−8)
0,763	7,55 (10−8)	17,36 (10−8)
0,792	8,57 (10−8)	18,52 (10−8)
0,826	9,95 (10−8)	21,06 (10−8)
0,861	10,97 (10−8)	24,90 (10−8)
0,899	13,03 (10−8)	29,49 (10−8)
0,943	15,44 (10−8)	34,50 (10−8)
0,990	18,18 (10−8)	38,01 (10−8)
1,043	*22,98* (10−8)	*43,01* (10−8)
1,099	53,86 (10−8)	75,46 (10−8)
1,164	136,9 (10−8)	180,4 (10−8)
1,238	268,9 (10−8)	332,7 (10−8)
1,319	441,8 (10−8)	528,2 (10−8)

Die grosse Zunahme der Stromstärke, welche zwischen 1.04 Volt und 1,10 Volt anfängt, zeigt deutlich die nöthige Spannung, um Wasserstoffionen abzuscheiden.

Das Wesentliche ist aber, dass der Reststrom immer bedeutend kleiner bei Gold als bei Platin bleibt.

Unter anodischer Polarisation der beiden Spitzen gegen eine mit Wasserstoff beladene Elektrode hat sich der gleiche Unterschied zwischen Platin und Gold ergeben; der Reststrom war viel kleiner mit Gold als mit Platin. Wenn also bei niedriger Spannung überhaupt Gold in Lösung geht, so ist die Menge desselben im Vergleich mit der Menge Sauerstoff, die den Reststrom bedingt, zu klein, um irgendwie in Betracht zu kommen.

Digitized by Google

Die Polarisationscapacität scheint, wenigstens in diesem Falle, empfindlicher als der Reststrom gegen die minimale Menge Gold in Lösung.

6. Aluminium.

Das Verhalten des Aluminiums bei kathodischer Polarisation ist in der folgenden Tabelle angegeben, die den Verlauf der Capacität mit zunehmender Spannung zeigt. Als kleine Elektrode diente ein Aluminiumdraht von ca. 12,7 mm² Oberfläche, als grosse die Sauerstoffelektrode.

	E.M.K.	Abs. Pot.	I. Cap.	II. Cap.
1	0 V.	−1,08 V.	1,33	1,36
2	0,195	−0,885	1,37	1,47
3	0,28	−0,80	1,43	1,54
4	0,325	−0,755	1,44	1,52
5	0,39	−0,69	1,44	1,52
6	0,487	−0,593	1,49	1,56
7	0,65	−0,43	1,60	1,69
8	0,78	−0,30	1,68	1,75
9	0,975	−0,105	1,87	1,93
10	1,08	0	1,91	1,98
11	1,30	+0,22	1,98	2,02

Der absolute Werth der Capacität betrug also ca. 10,6 Mikrof. pro cm² ohne Polarisation und ca. 15,8 Mikrof. pro cm² mit 1,30 Volt polarisirt; mit höherer Spannung trat Gasentwickelung ein. Es kann die Zunahme der Capacität hier theils von dem Wegschaffen der kleinen Menge Oxyd, die fast immer bei Aluminium vorhanden ist, herrühren, aber die Steigung der Capacität mit der Spannung ist dem Falle von Gold ganz analog.

Interessanter bei Aluminium ist der Fall der anodischen Polarisation, bei der die Capacität in Mikrof. durch eine isolirende Schicht auf der Oberfläche der Aluminiumanode bedingt wird. Der Versuch wurde mit einer Anode von ca. 10,4 mm² Oberfläche gegen eine Wasserstoffelektrode als Kathode durchgeführt.

Digitized by Google

	E.M.K.	Abs. Pot.	Cap.	C. pro cm²
1	0 V.	0	0,916	8,8
2	0,192	0,192	0,754	7,23
3	0,274	0,274	0,709	6,79
4	0,32	0,32	0,681	6,53
5	0,384	0,384	0,667	6,40
6	0,48	0,48	0,653	6,27
7	0,64	0,64	0,597	5,73
8	0,768	0,768	0,563	5,40
9	0,96	0,96	0,524	5,03
10	1,07	1,07	0,501	4,81
11	1,20	1,20	0,476	4,57
11	1,37	1,37	0,447	4,29
13	1,60	1,60	0,415	3,98
14	1,75	1,75	0,392	3,76
15	0	0	0,388	3,72

Die Capacität ist also bis auf 3,7 Mikrof. pro cm² heruntergebracht durch eine Spannung von 1,75 Volt. Mit höherer Spannung wäre sie noch kleiner geworden. Die Bildung der isolirenden Schicht hat sich in der Weise geäussert, dass man die Messungsanordnung ändern musste, um ein Minimum zu erhalten. Die Zelle verhielt sich wie ein Condensator mit einem verhältnissmässig grossen Widerstand parallel geschaltet und einem sehr kleinen Widerstand dahinter geschaltet.

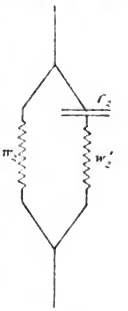


Fig. 3.

Im compensirenden Zweige der Brücke fällt w_2' beinahe ganz weg, und w_2 muss eingeschaltet werden, um das Minimum zu erreichen (vgl. Fig. 3); w'_2 entspricht hier dem elektrolytischen Widerstand der Zelle, w_2 dem Widerstand, der von einer kleinen Leitfähigkeit der Schicht herrührt. Der parallele oder Nebenschlusswiderstand war ziemlich gross, und nahm mit der polarisirenden Spannung, d. h. mit der Ausdehnung der Schicht zu.

Das Minimum im Telephon war bei diesem Versuch sehr gut und die Einstellung genauer, als es gewöhnlich der Fall bei Polarisationscapacitätsmessungen ist.

Digitized by Google

Die Wirkung des kleinen Aluminiumcondensators, den ich bei der Untersuchung der Goldmembranen brauchte, war genau dieselbe; nur verhielt er sich damals mehr wie ein wahrer Condensator, indem die Isolation bei einer Polarisation mit 10 Volt viel vollständiger ist. Die Einstellung bei der Messung war auch genauer.

7. Silber.

Wenn Silber als kleine Elektrode benutzt wurde, ging so viel Metall in die Schwefelsäure hinein, dass die Elektrode sich reversibel in Bezug auf Silber verhielt. Polarisation war kaum merkbar, und ein verhältnissmässig gutes Minimum wurde ohne compensirende Capacität erhalten, d. h. die Capacität des Silbers war unendlich gross. Wenn aber von Anfang an das Silber *kathodisch* polarisirt war, wurde die Auflösung des Silbers verhindert, mehr oder weniger je nach der polarisirenden Spannung. Für die folgende Beobachtungsreihe wurde die Silberelektrode jedesmal frisch polirt, und 5 Min. lang bei den verschiedenen Spannungen polarisirt. Die Oberfläche der Elektrode betrug ca. 13,6 mm²; die Capacität war also bis auf etwa 20 Mikrof. pro cm² durch eine polarisirende Spannung von 1,3 Volt heruntergebracht. Mit höherer Spannung fing Wasserstoffentwickelung an. Der Unterschied zwischen Silber und Platin ist bemerkenswerth. Unter starker kathodischer Polarisation hatte Platin eine grosse Capacität, die bis zu 2000 Mikrof. pro cm² wuchs, während Silber unter gleichen Bedingungen nur 20 Mikrof. pro cm² hatte. Trotz der starken Polarisation wurde die Polarisationscapacität nicht merklich durch den vom Silber occludirten Wasserstoff bedingt, sondern durch die Silberionen, die in der Lösung blieben.

	E.M.K.	Absolutes Potential	I. Capacität	II. Capacität	III. Capacität
1	1,30 V.	+0,22	2,68 Mkf.	2,72 Mkf.	2,74 Mkf.
2	1,22	+0,14	3,03	3,02	3,00
3	1,08	0	3,78	3,68	3,48
4	0,97	−0,11	4,24	4,05	4,03
5	0,78	−0,30	4,68	4,21	4,03
6	0,65	−0,43	3,90	4,11	3,35
7	0,487	−0,593	4,95	4,99	4,92
8	0,39	−0,69	17,9	18,6	18,2

Digitized by Google

8. Blei.

Von besonderem Interesse wegen seiner Anwendung in Accumulatoren ist die Untersuchung von Blei in dieser Richtung. Aber durch Bildung von unlöslichen, schlecht leitenden Salzen, wie Bleioxyd und Bleisulfat, auf der Oberfläche des Bleis wurde die Erscheinung sehr complicirt und nicht leicht erklärlich. Bei schwacher kathodischer Polarisation sind diese Salze immer mehr oder weniger vorhanden, und machen sich dadurch bemerklich, dass ein Nebenschlusswiderstand in dem compensirenden Brückenzweig nöthig ist, um ein Minimum zu erhalten, wie es der Fall bei anodischer Polarisation von Aluminium war. Erst mit einer polarisirenden Spannung von ca. 1,3 Volt verschwindet diese schlechtleitende Schicht, und gleichzeitig ergiebt sich ein Maximum der Capacität, wahrscheinlich indem die Elektrode sich reversibel in Bezug auf Blei verhält. Mit stärkerer polarisirender Spannung wird das Blei aus der Lösung ausgeschieden. Bei Anwendung einer Sauerstoffelektrode als Anode ist eine Spannung von etwa 1,65 Volt nöthig, um die ersten Wasserstoffbläschen auf der Oberfläche des Bleis zu erzeugen, und ca. 1,8 Volt, um eine flotte Gasentwickelung zu bewirken. Der eigenthümliche Verlauf der Capacität während kathodischer Polarisation ist in der Tabelle angegeben.

	E.M.K.	Absol. Pot.	Capacität	
1	0,198	− 0,882	0,404 Mkf.	
2	0,283	− 0,797	0,427	
3	0,396	− 0,684	0,493	
4	0,495	− 0,585	0,608	
5	0,66	− 0,42	0,701	Nebenschluss-
6	0,792	− 0,282	0,718	widerstand
7	0,99	− 0,09	0,912	nöthig.
8	1,04	− 0,04	1,62	
9	1,10	+ 0,02	3,93	
10	1,16	+ 0,08	7,20	
11	1,24	+ 0,16	16,9	
12	1,32	+ 0,24	10,7	Kein Neben-
13	1,41	+ 0,33	8,90	schlusswider-
14	1,54	+ 0,46	7,77	stand; der andere
15	1,65	+ 0,57	7,47	Widerstand viel
16	1,80	+ 0,72	7,40	kleiner.

Digitized by Google

Versuche wurden angestellt, bei denen von Anfang an eine polarisirende Spannung von 1,8 Volt angelegt war. Nach einer Gasentwickelung von einigen Minuten wurde die Spannung auf 1,4 Volt erniedrigt, alle Gasbläschen durch Schütteln entfernt und die Capacität gemessen. Mit steigender Spannung wurden so Capacitätsmessungen durchgeführt; es zeigte sich stets eine Abnahme der Capacität, wie man aus der Tabelle ersieht.

	E.M.K.	Absolutes Potential	I. Capacität	II. Capacität	III. Capacität	Verhältniss
1	1,40	0,32	3,16 Mkf.	3,78 Mkf.	6,73 Mkf.	1,37
2	1,51	0,43	2,72	3,26	5,54	1,16
3	1,65	0,52	2,38	2,87	4,79	1,01
4	1,79	0,71	2,36	2,83	4,75	1,00

Der kleinste absolute Werth der Capacität betrug ca. 12 bis 13 Mikrof. pro cm^2. Mit verschiedenen Bleielektroden ist der Verlauf der Capacität stets derselbe geblieben. In diesem Gebiet verhält sich Blei ganz ähnlich wie Silber. Die beiden Metalle Silber und Blei, die in n-H_2SO_4 etwas löslich sind, zeigen ein ganz anderes Verhalten der Capacität unter Polarisation als die unlöslichen Metalle Platin und Gold. Das beruht darauf, dass die Polarisationscapacität bei Platin und Gold durch occludirte Gase bedingt wird, während bei Silber und Blei die Concentration der Metallionen in der Lösung überwiegend maassgebend für die Polarisationscapacität ist. Daraus ist wohl zu schliessen, dass Wasserstoff äusserst schwerlöslich in diesen Metallen ist.

9. Quecksilber.

Zur Erklärung der elektromotorischen Kraft der Polarisation sind verschiedene Theorien aufgestellt worden; nach der ersten, von Helmholtz[1]) herrührenden, soll der Polarisationsstrom ein Ladungsstrom sein, der die Entstehung der Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt veranlasst; der Abstand der beiden Theile dieser Doppelschicht

1) H. v. Helmholtz, Wied. Ann. 7. p. 337. 1879.

Digitized by Google

bedingt die Polarisationscapacität, welche immer einen endlichen Werth hat, weil der Abstand, obgleich sehr klein, doch niemals Null wird.

Von Helmholtz[1]) und Lippmann[2]) sind theoretische Rechnungen für den Fall des Quecksilbers durchgeführt worden, um den Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung des Metalles und dem Zustand der Doppelschicht festzustellen. Der Abstand oder die Dicke ist als constant angenommen, und ein Maximum der Oberflächenspannung fällt mit dem Verschwinden der Doppelschicht zusammen, d. h. bei maximaler Oberflächenspannung besteht keine Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt. Warburg[3]) hat aber darauf aufmerksam gemacht, dass es zur Erklärung des Potentialsprunges nicht nöthig ist, eine constante Dicke anzunehmen.

Sei V das Potential des Quecksilbers, J das Potential des Elektrolyten, h die Dichtigkeit der Elektricität auf der Doppelschicht, δ die Dicke, dann ist der Potentialsprung

$$V - J = 4\pi h \delta$$

und es könnten h und δ beide variabele Grössen sein, ohne die Theorie der Doppelschicht zu stören.

Nach Auffassung von Warburg[4]) besteht die Polarisation aus einer Concentrationsänderung des Metallsalzes in der Lösung an den beiden Elektroden; „eine polarisirte Kathodenfläche unterscheidet sich also von einer nicht polarisirten dadurch, dass an jener die Oberflächendichtigkeit des Salzes kleiner als an dieser ist“. Von dieser Auffassung ist schon Anwendung gemacht worden, um die Erscheinung bei der Polarisation von Silber und Blei zu erklären; die Polarisationscapacität in den beiden Fällen hängt von der Menge des gelösten Metallsalzes ab.

Wenn nun eine Quecksilberfläche sich in Berührung mit einer in Bezug auf Hg-Ionen gesättigten Lösung als Elektrolyt befindet, geht eine gewisse Menge Metallionen aus der Lösung, weil die Lösungstension des Quecksilbers kleiner ist als der osmotische Druck des Salzes in der Lösung. Durch diesen

1) H. v. Helmholtz, Ges. Abhandl. **1.** p. 925.
2) G. Lippmann, Pogg. Ann. **149.** p. 546. 1873.
3) E. Warburg, Wied. Ann. **41.** p. 1. 1890.
4) E. Warburg, Wied. Ann. **38.** p. 321. 1889.

Digitized by Google

Uebertritt bekommt das Metall einen Ueberschuss an positiver Elektricität, eine negative Ladung bleibt auf der nächstliegenden Schicht des Elektrolyten zurück, und es üben die beiden gegenüberliegenden Ladungen eine elektrostatische Anziehungskraft aufeinander aus.

Polarisirt man nun diese Quecksilberfläche kathodisch, dann wirkt die äussere elektromotorische der elektrostatischen Kraft entgegen, es gehen Quecksilberionen aus der Lösung, die dadurch ärmer an Metallsalz in der Nähe der Elektrode wird; es tritt also eine Concentrationsänderung ein. Gleichzeitig aber ist die elektrostatische Kraft verkleinert, und Gleichgewicht entsteht wieder, wenn die elektrostatische Kraft den anfänglichen Werth, vermindert um den Werth der äusseren elektromotorischen Kraft, erreicht. Diese Verkleinerung der elektrostatischen Kraft entspricht ihrerseits einer Vergrösserung der Dicke der Doppelschicht, welche einen maximalen Werth haben sollte, wenn die äussere polarisirende Kraft gleich der Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und dem betreffenden Elektrolyt ist. Uebersteigt die äussere Kraft diese Potentialdifferenz, dann ladet sich die Doppelschicht im entgegengesetzten Sinne, und die Dicke nimmt wieder ab. Der Verlauf der Polarisationscapacität, welche nach dieser Auffassung nicht nur durch die Concentrationsänderung bedingt, sondern auch durch die Dicke der Doppelschicht beeinflusst sein sollte, sieht man in den folgenden Tabellen.

Die für die Messung gebrauchte Zelle bestand aus einem kleinen Becherglas, dessen Boden mit Quecksilber bedeckt war. Die Quecksilberfläche diente als die grosse unpolarisirbare Elektrode, Zuleitung geschah durch einen in Glas geschmolzenen Platindraht. Als kleine Elektrode diente ein mit Quecksilber gefülltes U-förmiges Capillarrohr von 1,5 mm Durchmesser. Als Elektrolyten wurden verschiedene, mit Mercurosalz gesättigte Lösungen angewandt. Die anfängliche Capacität ergab sich sehr gross, aber unter kathodischer Polarisation der kleinen Elektrode nahm die Capacität zuerst schnell, dann langsamer ab, nachher nahm sie etwas zu, ehe Gasentwickelung anfing. Die polarisirende Spannung, die dem minimalen Werth der Capacität entspricht, war auf graphischem Wege gefunden.

Digitized by Google

Die Werthe der Capacität in Mikrof. für verschiedene Spannungen sind in den Tabellen angegeben. Die Oberfläche der Elektrode war als 6/5 des Capillarquerschnittes angenommen.

3 n-HCl + HgCl.

	Polaris. Spannung	Capacität	Capacität cm²
1	0,0485 V.	8,26	390
2	0,097	3,71	175
3	0,194	2,34	110
4	0,277	1,05	49,5
5	0,323	0,634	29,9
6	0,388	0,371	17,5
7	0,485	0,256	12,1
8	0,510	0,241	11,4
9	0,539	0,235	11,1
10	0,571	0,235	11,1
11	0,606	0,245	11,6
12	0,647	0,264	12,5
13	0,693	0,290	13,7
14	0,741	0,340	16,0
15	0,808	Gasentw.	

n-HCl + HgCl.

	Polaris. Spannung	Capacität	Capacität cm²
1	0,0492 V.	7,93	374
2	0,0983	4,21	199
3	0,197	1,86	87,7
4	0,281	0,604	28,5
5	0,328	0,360	17,0
6	0,393	0,235	11,1
7	0,492	0,172	8,11
8	0,517	0,162	7,64
9	0,546	0,155	7,31
10	0,578	0,152	7,17
11	0,615	0,157	7,41
12	0,656	0,164	7,74
13	0,678	0,171	8,07
14	0,703	0,188	8,87
15	0,729	Gasentw.	

n-KCl + HgCl

	Polaris. Spannung	Capacität	Capacität	Capacität cm²
1	0,443 V.	0,208	0,196	9,53
2	0,464	0,195	0,184	8,94
3	0,487	0,187	0,177	8,58
4	0,513	0,180	0,172	8,30
5	0,542	0,173	0,167	8,02
6	0,574	0,168	0,164	7,83
7	0,609	0,167	0,163	7,78
8	0,650	0,169	0,167	7,92
9	0,696	0,172	0,172	8,11
10	0,750	0,181	0,179	8,49
11	0,812	0,187	0,181	8,68
12	0,886	0,202	0,192	9,29
13	0,975	0,218	0,220	10,3

Digitized by Google

n-Na_2S + $\frac{n}{100}$ HgS.

	Polaris. Spannung	Capacität	Capacität	Capacität cm²
1	0 V.	0,545	0,503	24,7
2	0,024	0,530	0,489	24,0
3	0,032	0,522	0,485	23,7
4	0,048	0,524	0,491	23,9
5	0,097	0,544	0,503	24,7
6	0,194	0,596	0,558	27,2
7	0,277	0,668	0,629	30,6
8	0,388	0,809	0,733	36,4

n-KJ + $\frac{n}{100}$ HgJ

	Polaris. Spannung	Capacität	Capacität	Capacität cm²
1	0,487 V.	0,592	0,600	28,1
2	0,513	0,493	0,504	23,5
3	0,542	0,441	0,451	21,0
4	0,574	0,416	0,428	19,9
5	0,609	0,398	0,410	19,0
6	0,650	0,385	0,404	18,6
7	0,696	0,398	0,412	19,1
8	0,750	0,403	0,439	19,9
9	0,812	0,441	0,486	21,9
10	0,886	0,511	0,560	25,2
11	0,975	0,600	0,661	29,7

n-CNSK + $\frac{n}{100}$ HgCNS.

	Polaris. Spannung	Capacität	Capacität	Capacität cm²
1	0,487 V.	0,722	0,713	33,8
2	0,513	0,600	0,602	28,3
3	0,542	0,515	0,526	24,5
4	0,574	0,454	0,472	21,8
5	0,609	0,408	0,433	19,8

Digitized by Google

n-CNSK + $\frac{n}{100}$ HgCNS. (Fortsetzung.)

	Polaris. Spannung	Capacität	Capacität	Capacität cm²
6	0,650 V.	0,377	0,405	18,4
7	0,696	0,371	0,393	18,0
8	0,750	0,378	0,395	18,2
9	0,812	0,382	0,398	18,4
10	0,886	0,400	0,407	19,0
11	0,975	0,431	0,420	20,0
12	1,08	0,511	0,515	24,2

n-H_2SO_4 + Hg_2SO_4.

	Polaris. Spannung	Capacität	Capacität cm²		Polaris. Spannung	Capacität	Capacität cm²
1	0,0494 V.	4,52	219	11	0,824 V.	0,160	7,55
2	0,099	3,05	144	12	0,899	0,152	7,17
3	0,197	2,47	116	13	0,989	0,156	7,36
4	0,283	2,01	99,0	14	1,041	0,160	7,55
5	0,329	1,53	72,2	15	1,099	0,171	8,07
6	0,396	1,00	47,2	16	1,163	0,187	8,82
7	0,494	0,483	22,8	17	1,237	0,213	10,0
8	0,659	0,220	10,4	18	1,319	0,257	12,1
9	0,706	0,189	8,92	19	1,412	Gas	—
10	0,761	0,171	8,07				

Aus den Curven bekommt man die folgenden Werthe für die polarisirende Spannung beim Minimum der Capacität:

I.	II.	III.	IV.
3 n-HCl	0,56 V.		
n-HCl	0,56—0,57	0,560 V.	0,560 V.
n-H_2SO_4	0,92—0,93	0,926	0,924
n-KCl	0,59—0,60	0,560	0,560
n-KJ	0,64—0,65	0,437	0,438
n-KCNS	0,71—0,72	0,534	0,532
n-Na_2S	0,03—0,04	−0,001	−0,03

Digitized by Google

Unter II. stehen die angewandten Spannungen beim Minimum der Capacität, unter III. und IV. die von Rothmund[1]) bez. Meyer[2]) angegebenen Spannungen bei maximaler Oberflächenspannung. Mit zwei Ausnahmen stimmen die Werthe bis auf einige Hundertstel Volt miteinander überein; es ist daraus zu schliessen, dass wo keine Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Elektrolyt entsteht, die Polarisationscapacität ein Minimum erreicht.

Zur Controle dieser auffallenden Resultate wurden noch die elektromotorischen Kräfte von Ketten nach dem Typus

$$Hg|H_2SO_4,HCl|Hg$$

gemessen. Der Genauigkeit halber wurde eine normale Calomelelektrode mit den verschiedenen Lösungen combinirt, und aus den so gefundenen Werthen wurden die elektromotorischen Kräfte der Ketten berechnet. Zwischen der n-KCl-Lösung der Calomelelektrode und den zu untersuchenden Lösungen war eine n-KNO_3-Lösung eingeschaltet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle angegeben, e_1 und e_2 sind die Spannungen beim Minimum der Capacität für die betreffenden Lösungen, E ist die gemessene elektromotorische Kraft der Kette, E' das Mittel der von Rothmund und Meyer für dieselben Ketten angegebenen Werthe.

	e_1	e_2	$e_1 - e_2$	E	E'	$E-(e_1-e_2)$
$Hg\|H_2SO_4,HCl\|Hg$	0,92	0,56	0,36	0,399	0,390	0,039
$Hg\|H_2SO_4,KCl\|Hg$	0,92	0,59	0,33	0,365	[0,390]	0,035
$Hg\|KCl,HCl\|Hg$	0,59	0,56	0,03	0,034	[0,00]	0,004
$Hg\|KCl,CNSK\|Hg$	0,59	0,71	−0,12	0,161	0,160	0,281
$Hg\|KCl,KJ\|Hg$	0,59	0,64	−0,05	0,349	0,369	0,399
$Hg\|KCl,Na_2S\|Hg$	0,59	0,03	0,56	0,999	0,995	0,439

Es ist bemerkenswerth, dass in den drei ersten Fällen E und $e_1 - e_2$ nahe zusammenfallen, nicht aber in den letzten drei, in denen Lösungen vorkommen, die complexe Quecksilberionen enthalten. Bekanntlich versagt in diesen Fällen auch

1) Rothmund, Zeitschr. f. Physik. Chem. **15.** p. 1. 1894.
2) G. Meyer, Wied. Ann. **56.** p. 680. 1895.

Digitized by Google

die Methode, aus dem Maximum der Oberflächenspannung des Quecksilbers die Potentialdifferenz Quecksilber—Elektrolyt zu bestimmen.

10. Einfluss des Druckes auf die Polarisationscapacität.

Wenn eine Doppelschicht mit veränderlicher Dicke sich auf der Oberfläche der Elektrode bildet, so wäre es auch denkbar, dass diese Dicke durch äusseren Druck verkleinert werden könnte, d. h. dass die Schicht gewissermaassen comprimirbar wäre, oder wenigstens dass die Polarisationscapacität irgendwie durch den Druck beeinflusst würde.

Zwei Versuche wurden durchgeführt, erstens mit Platinelektroden, einer Spitze gegen eine grosse platinirte Elektrode, zweitens mit zwei Hg-Elektroden, von denen die eine sehr klein war. Die Zellen waren so construirt, dass sie leicht in den Compressionscylinder eines Druckapparates eingesenkt werden konnten. Zu einer Elektrode war eine isolirte Zuleitung hineingeführt, die zweite Elektrode wurde durch Quecksilber mit der eisernen Cylinderwand verbunden, während der äussere Zuleitungsdraht mit einer Klemmschraube aussen an dem Cylinder befestigt war. Die Capacität des Apparates, der durch diese Anordnung in den Stromkreis eingeschaltet war, hat keinen merkbaren Einfluss auf das Minimum im Telephon oder auf die Einstellung bei der Messung ausgeübt. Mit dem Apparat war es möglich, einen Druck bis auf 1000 Atm. zu erzeugen, von 800 Atm. abwärts konnte man ihn Minuten lang ganz gut constant erhalten.

In der folgenden Tabelle stehen Resultate, die unter Anwendung von Druck gewonnen wurden. Bei I. wurde eine frisch ausgeglühte Platinspitze, bei II. wurde dieselbe gleich nachher ohne nochmaliges Ausglühen benutzt. Die Ablesungen, welche alle zwei Minuten geschahen, zeigen eine ganz normale Capacitätsabnahme, die von dem Druck nicht beeinflusst war. Bei III. brauchte ich eine kleine Elektrode, die lange in H_2SO_4-Lösung gestanden hatte, sodass die Capacität schon klein war; hier war ebenfalls kein Einfluss des Druckes zu bemerken. Während der Druck noch auf 800 Atm. gehalten wurde, war die Spitze kathodisch polarisirt. Wegen der

Digitized by Google

Schwierigkeit, die mit dem Aufrechthalten eines Druckes von 800 Atm. verbunden war, konnte man die Elektrode nicht

	I.		II.		III.	
	Druck	Capacität	Druck	Capacität	Druck	Capacität
1	1 Atm.	1,64 Mkf.	1 Atm.	1,50 Mkf.	1 Atm.	0,322 Mkf.
2	250	1,64	450	1,51	300	0,321
3	500	1,64	500	1,48	500	0,324
4	800	1,57	800	1,47	800	0,325
5	1	1,50	1	1,44		

lange polarisiren. In den zehn Minuten, in denen der Druck constant war, ist aber kein Unterschied zwischen den so gefundenen Werthen der Capacität und den nachher ohne Druck gefundenen Werthen bemerkt worden.

	E.M.K.	I. Capacität mit 800 Atm. Druck	II. Capacität ohne Druck
1	0 V.	0,325 Mkf.	0,332 Mkf.
2	0,196	0,332	0,332
3	0,28	0,423	0,426
4	0,327	0,441	0,443
5	0,653	0,469	0,489

Dann wurde eine Einrichtung getroffen, um Quecksilberelektroden in n-H_2SO_4-Lösung dem Druck zu unterwerfen, und zwei Reihen von Messungen wurden durchgeführt, erstens ohne Druck, zweitens mit Druck. Nach der ersten Reihe verläuft die Capacität ganz wie bei den schon besprochenen Versuchen mit Hg-Elektroden. In der zweiten Reihe wurde Druck bei der polarisirenden Spannung, bei welcher die Capacität ungefähr den minimalen Werth hat, angewandt, um zu sehen, ob hier, wo die Dicke der Doppelschicht ein Maximum sein sollte, das Comprimiren einen merklichen Einfluss haben würde. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, hatte der Druck keinen Einfluss, die kleine Abnahme der Capacität während des Druckes ist auf die weitere Ausscheidung der Quecksilberionen mit der Zeit zurückzuführen.

Digitized by Google

	E.M.K.	Capacität ohne Druck	Druck	Capacität mit Druck
1	0,049 V.	3,72 Mkf.	1 Atm.	4,26 Mkf.
2	0,098	2,55	—	2,45
3	0,196	2,10	—	1,91
4	0,28	1,65	—	1,68
5	0,327	1,36	—	1,33
6	0,392	1,20	—	1,15
7	0,49	0,815	—	0,724
8	0,653	0,343	—	0,330
9	0,70	0,285	—	0,279
10	0,754	0,251	—	0,241
11	0,817	0,230	—	0,218
12	0,891	0,217	—	0,204
			300	0.202
			500	0,198
			800	0,195
			500	0,192
			1	0,192
13	0,98	0,221	—	0,198
14	1,03	0,226	—	0,206
15	1,09	0,237	—	0,217
16	1,15	0,256	—	0,236
17	1,22	0,281	—	0,270
18	1,31	0,331	—	0,334

Dieser Versuch wurde mehrere Male wiederholt mit dem gleichen Resultat; das Minimum im Telephon war immer gut und klar, sodass man schliessen darf, dass die Polarisationscapacität nicht durch äusseren Druck geändert wird. Also kann er auf den condensatorisch wirkenden Abstand Metall—Elektrolyt ebenfalls keinen erheblichen Einfluss ausüben.

11. Zusammenfassung der Resultate.

I. Die Polarisationserscheinungen an dünnen Goldmembranen sind durch Poren in dem Metall zu erklären, deren Existenz nachgewiesen ist.

II. In den angewandten Platinmembranen waren keine Poren nachzuweisen; auch war bei Anwendung von Wechselstrom keine Depolarisation bemerkbar.

Digitized by Google

III. Die Polarisationscapacität des blanken Platins wird hauptsächlich durch occludirte Gase bestimmt und hängt von dem Zustand des Platins ab.

IV. Gold und Aluminium verhalten sich ähnlich unter kathodischer Polarisation, und zeigen eine Zunahme der Capacität mit der Spannung, entsprechend einer stärkeren Beladung mit Wasserstoff; unter anodischer Polarisation bildet sich eine isolirende Schicht auf dem Aluminium, während Gold bei höherer Spannung etwas in Lösung geht.

V. Die Polarisationscapacität bei Silber und Blei wird durch die Metallionen in dem Elektrolyt bedingt, die Wasserstoffionen, die unter kathodischer Polarisation abgeschieden sind, haben zu wenig Einfluss, um in Betracht zu kommen.

VI. Quecksilber unter kathodischer Polarisation hat ein Minimum der Polarisationscapacität bei der Spannung, die der Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und dem betreffenden Elektrolyt entspricht, hingegen Lösungen, die sich bezüglich des Maximums der Oberflächenspannung abnorm verhalten, thun es auch bezüglich des Minimums der Polarisationscapacität.

VII. Aeusserer Druck übt keinen Einfluss auf die Polarisationscapacität aus.

Diese Arbeit wurde auf Anregung meines hochverehrten Lehrers Hrn. Prof. Nernst ausgeführt. Für seinen freundlichen Rath und Unterstützung möchte ich hiermit meinen herzlichen Dank aussprechen.

(Eingegangen November 1898.)

Digitized by Google

8. *Zur Kenntniss der Canalstrahlen; von A. Wehnelt.*

Bei Versuchen über elektrische Entladungen hat Hr. E. Wiedemann häufig beobachtet, dass in der Nähe einer Kathode befindliche Gegenstände auf diese einen Schatten werfen. Später zeigte sich, dass schon vor längerer Zeit Hr. A. Schuster[1]) eine ähnliche Beobachtung veröffentlicht und richtig gedeutet hat. Er sagt:

„Was die innere, der Kathode dicht anliegende, leuchtende Schicht anbetrifft, so scheint dieselbe den sich der Kathode nähernden positiven Ionen zu entsprechen und nicht wie das Glimmlicht den negativen von ihr fortgeschleuderten Ionen. Bewiesen ist dies durch die Thatsache, dass ein innerhalb dieser Schicht befindlicher Draht einen Schatten auf die Kathode wirft, und auch noch durch die Ablenkung, die diese Schicht im magnetischen Felde erleidet. Bemerkenswerth ist, dass dieses, durch das Auftreffen der positiven Ionen hervorgerufene Leuchten, nach Goldstein, bei Anwendung von Stickstoff stets das Spectrum des positiven Theiles der Entladung zeigt."

Da trotz ihrer Bedeutung diese Beobachtung nicht weiter verfolgt worden ist, so erlaube ich mir, eine Reihe hierher gehöriger Versuche mitzutheilen.[2])

I. Als Kathode diente eine ebene Platte, die den Querschnitt eines cylindrischen Entladungsrohres fast ausfüllte. Als schattengebender Körper diente ein Glimmerkreuz, das auf einem Stückchen Eisenblech befestigt war, um ihm mit einem Magnet eine beliebige Stellung im Rohr geben zu können. Evacuirt man das Rohr soweit, dass ein dunkler Kathodenraum von ungefähr 1 cm Dicke oder mehr entsteht, und befindet sich das Glimmerkreuz noch ausserhalb desselben, so bedeckt, wie bekannt, eine gelblich-röthlich leuchtende Schicht,

1) A. Schuster, Proc. Roy. Soc. 47. p. 557. 1890.

2) Die Arbeiten von Hrn. Villard in den Compt. rend. sind erst erschienen, als meine Versuche so gut wie abgeschlossen waren.

Digitized by Google

die den Canalstrahlen entspricht, gleichmässig fast den ganzen Querschnitt der Kathode. Nähert man das Kreuz mit einem Magnet der Kathode, so erscheint, sobald das Kreuz in den dunklen Kathodenraum eintritt, in der Lichthaut auf der Kathode eine dunkle Stelle, deren Gestalt einem etwas vergrösserten Bilde des Kreuzes entspricht; man erhält gleichsam einen etwas vergrösserten Schatten.

Die Grösse dieses vergrösserten Schattens ist unabhängig von dem Abstand zwischen schattengebendem Körper und Kathode, vorausgesetzt, dass der Körper nicht zu nahe der Grenze des dunklen Kathodenraumes steht, da alsdann das Schattenbild undeutlich wird. Bewiesen wurde dies durch zwei Versuche:

1. durch Veränderung des Abstandes des schon vorher benutzten Glimmerkreuzes von der Kathothe;

2. durch einen zur Kathodenfläche geneigt stehenden Draht. Trotz der ungleichen Entfernungen der einzelnen Theile des Drahtes besass das Schattenbild desselben doch überall die gleiche Breite.

Veränderungen des Druckes in der Entladungsröhre haben auf die Grösse des Schattens keinerlei Einfluss, wenn nur der Körper sich noch innerhalb des dunklen Kathodenraumes befindet. Das Material des schattengebenden Körpers, ob Leiter oder Dielektricum, hat keinen Einfluss auf die Schattenbildung.

Da die Kathodenstrahlen doch *von der Kathode* ausgehen und ausserdem auch in ihrem ganzen Verlaufe, also auch ausserhalb des dunklen Kathodenraumes Schatten entwerfen, so lässt sich das Entstehen der Schatten auf der Kathode selbst wohl nur durch Strahlen[1]) erklären, die einer Bewegung zur Kathode hin entsprechen. Diese Bewegung ist ausserhalb des dunklen Kathodenraumes eine diffuse, sodass keine Schatten entstehen können, dagegen innerhalb des dunklen Raumes eine *normal* zur Oberfläche der Kathode gerichtete. Es ist daher wahrscheinlich, dass die leuchtende Schicht aus Strahlen besteht, die den Weg der positiven Entladung (Ionen) darstellen, und dass diese Strahlen dort, wo sie die Kathode treffen, Kathodenstrahlen auslösen, und dass sie ferner, falls die Kathode durchlöchert ist, nach rückwärts in Form von Canalstrahlen

1) Vgl. oben A. Schuster.

Digitized by Google

weitergehen. *Die Canalstrahlen sind daher wohl identisch mit der leuchtenden Schicht auf der Vorderseite der Kathode und beide bestehen nur aus den von der Anode zur Kathode und, falls die letztere durchbrochen ist, darüber hinaus wandernden positiven Ionen.* Die Richtigkeit dieser Annahme wird dadurch bestätigt, dass

1. die leuchtende Schicht nach Hrn. Goldstein[1]) das Spectrum des positiven Theiles der Entladung zeigt, und dass

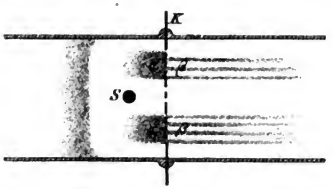


Fig. 1.

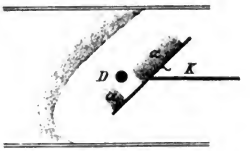


Fig. 2.

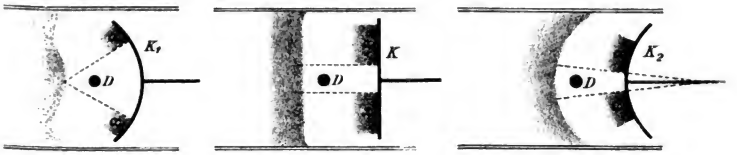


Fig. 3.

2. die Canalstrahlen, wie Hr. W. Wien[2]) nachgewiesen hat, positive Ladung mit sich führen;

3. diejenigen Stellen der Kathode, welche durch einen vor der Kathode befindlichen Körper vor der positiven Strahlung geschützt werden, auch nach rückwärts keine Canalstrahlen aussenden. Ein Versuch mit einer Drahtnetzkathode K, vor welcher ein Draht S aufgestellt war, zeigte sowohl in der ersten Kathodenschicht α, als auch im Gange der Canalstrahlen (β) einen dem Körper entsprechenden, etwas vergrösserten Schatten (Fig. 1).

1) E. Goldstein, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, 29. Juli 1886; Wied. Ann. **64.** p. 38. 1898.

2) W. Wien, Wied. Ann. **65.** p. 446. 1898.

Digitized by Google

Dass die positive Strahlung sowohl als erste Kathodenschicht vor der Kathode, als auch als Canalstrahlen hinter der Kathode stets normal zur Fläche der Kathode steht, zeigt ein Versuch mit einer drehbaren Kathode. Der Schatten eines im dunklen Kathodenraume aufgestellten Drahtes D wandert beim Drehen der Kathode K stets an eine solche Stelle, welche einem normalen Einfall der positiven Strahlung α entspricht. (Fig. 2.) Ist die drehbare Kathode durchlöchert, so ist auch sichtbar, dass die Canalstrahlen stets senkrecht zur Kathodenfläche austreten. Ferner ist noch für den normalen Einfall der positiven Strahlung bezeichnend, dass das Schatten-

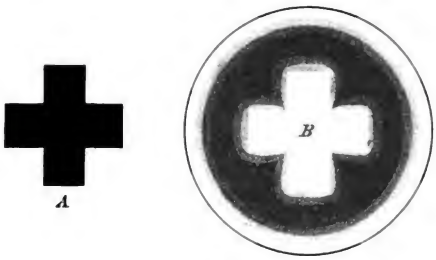


Fig. 4.

bild eines einfachen Drahtes D bei gleichem Abstand von der Elektrodenmitte bei concaver Kathode K_1 grösser, bei convexer Kathode K_2 hingegen kleiner ist, als bei der ebenen Kathode K. (Fig. 3.)

II. Schon mehrfach wurde beobachtet, dass die Kathode an der Ansatzstelle der Kathodenstrahlen stark oxydirt. Da die Kathodenstrahlen, wie Hr. Villard gezeigt hat, und wie ich mich durch Wiederholung seiner Versuche überzeugt habe, stets eine reducirende Wirkung ausüben, so kann die erwähnte Oxydation keine Wirkung der Kathodenstrahlen sein. Es liegt nahe, als Ursache der Oxydationserscheinungen die positive Strahlung zu betrachten. Ein diesbezüglicher Versuch bestätigte diese Annahme. Stellt man in den Gang der Canalstrahlen eine polirte Kupferplatte, so werden schon nach kurzer Zeit die von denselben getroffenen Stellen stark oxydirt. Es

Digitized by Google

folgt hieraus, dass auch die Oxydation der Kathode durch das Auftreffen der positiven Ionen bewirkt wird.[1])

Es war zu erwarten, dass diejenigen Stellen der Kathode, welche von einem schattengebenden Körper geschirmt wurden, also nicht von positiven Ionen getroffen wurden, keine derartige Oxydation erleiden würden, und dass man somit im Stande sein würde, ein bleibendes Bild des Schattens auf der Kathode zu erzeugen. In der That zeigte sich bei Anwendung stärkerer Ströme und bei richtiger Stellung des schattengebenden Körpers *A* (Fig. 4) innerhalb des dunklen Kathodenraumes nach einiger Zeit auf einer Kathode aus polirtem Kupfer auf dunkel oxydirtem Hintergrunde ein etwas vergrössertes Bild des Körpers *B* (Fig. 4). Die Ränder der oxydirten Theile sind stets etwas unscharf und farbig. Die Farbenreihenfolge entspricht genau derjenigen, die man bei Erhitzung einer Kupferplatte erhält. Versuche mit anderen Metallen ergaben, dass alle oxydirbaren Metalle so unter dem Einfluss der positiven Ionen oxydirt wurden. Am vortheilhaftesten erwies sich jedoch polirtes Kupferblech, da es sich am schnellsten oxydirte und auch die contrastreichsten Bilder lieferte.

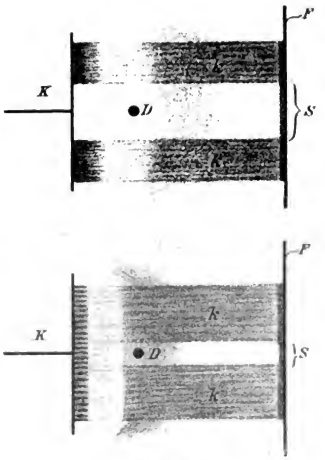


Fig. 5.

Stellt man in den Gang von Kathodenstrahlen einen Draht und einen Kreideschirm, so wird von ersterem, falls er sich ausserhalb des dunklen Kathodenraumes befindet, ein scharfer

1) Sehr eigenartig ist, dass nach W. Arnold, Wied. Ann. **61.** p. 326. 1897, Chlornatrium in den Canalstrahlen die *D*-Linie zeigt. Das Leuchten lässt freilich mit der Zeit nach, wie jede durch die Canalstrahlen hervorgerufene Luminescenz.

Digitized by Google

Schatten auf dem Schirm entworfen, dessen Breite gleich der des Drahtes ist. Bringt man den Draht jedoch in den dunklen Kathodenraum, so wird sofort das Schattenbild auf dem Schirm bedeutend breiter (Fig. 5). Denselben Effect erzielt man, wenn man den Draht stehen lässt und durch Auspumpen bewirkt, dass der Draht zuerst ausserhalb, dann innerhalb des dunklen Kathodenraumes steht.

Die Ursache dieser Erscheinung ist im Auseinanderdrängen der positiven Strahlung zu suchen. Befindet sich der Draht im dunklen Kathodenraum, so entsteht auf der Kathode der stark verbreiterte Schatten. Da nun nur von denjenigen Stellen der Kathode, die von den positiven Ionen getroffen werden, Kathodenstrahlen ausgehen, so muss auch der Schatten auf dem Kreideschirm entsprechend breit sein.

Resultate.

1. Die leuchtende, dicht an der Kathode anliegende erste Kathodenschicht und die Canalstrahlen sind, wie Goldstein nachwies, identisch und stellen den Endweg der *positiven* Bewegung dar.

2. Die positive Strahlung ist innerhalb des dunklen Kathodenraumes und auch hinter der Kathode normal zur Oberfläche der letzteren gerichtet und ist daher im Stande, von einem innerhalb des dunklen Kathodenraumes befindlichen Körper Schatten auf der Kathode zu erzeugen.

3. Die positive Strahlung löst an ihrer Auftreffsstelle Kathodenstrahlen aus und geht, falls die Kathode durchlöchert ist, nach rückwärts in Form der Goldstein'schen Canalstrahlen weiter.

4. Die positive Strahlung bewirkt im Gegensatze zur negativen Strahlung eine Oxydation.

(Eingegangen 4. November 1898.)

Digitized by Google

9. *Ueber die Magnetisirungszahl des Wassers; von G. Jäger und St. Meyer.*

Unsere Bestimmungen der Magnetisirungszahl des Wassers[1]) haben Hrn. H. du Bois Veranlassung zu einer Notiz[2]) gegeben, in welcher er der Vermuthung Ausdruck giebt, dass die Abweichung unserer absoluten Zahl von der von ihm gefundenen in einer ungenauen Feldstärkebestimmung gelegen sein könne.

Wir bestimmten deshalb unser magnetisches Feld von neuem und zwar durch Vergleichung des Ausschlages einer bifilar aufgehängten stromdurchflossenen Drahtrolle in einem Solenoid, dessen Feldstärke durch seine Dimensionen gegeben war, mit jenem zwischen den Polen unseres Magneten. Dadurch, dass wir die Rolle jedesmal auf gleichen Ausschlag brachten, verhielten sich die Intensitäten der durchgeleiteten Ströme umgekehrt wie die Feldstärken. Ausserdem wurden auch noch die Angaben einer Wismuthspirale mit den Resultaten der obigen und der früher benutzten Methode[3]) verglichen. Die verschiedenen so erhaltenen Curven für die Beziehung der Stromstärke zu den Quadraten der Feldintensitäten weichen nur in geringem Grade voneinander ab. Es ist hieraus ersichtlich, dass nicht in der Feldstärkebestimmung die Ursache der Verschiedenheit unserer Zahl von der des Hrn. du Bois gesucht werden kann.

In jüngster Zeit hat auch Hr. Königsberger[4]) in einer ausführlichen Arbeit über magnetische Susceptibilität nach der Quincke'schen Steighöhenmethode für Wasser den Werth $-0{,}80 \cdot 10^{-6}$ bei 21° C. gefunden.

Dies veranlasste uns, einer möglichen Fehlerquelle näher nachzugehen, die wir in unserer ersten Mittheilung nur flüchtig

1) G. Jäger u. St. Meyer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (2a) **106.** p. 104. 1897.

2) J. G. H. du Bois, Wied. Ann. **65.** p. 38. 1898.

3) l. c. p. 601.

4) J. Königsberger, Wied. Ann. **66.** p. 698. 1898.

Digitized by Google

erwähnten[1]), nämlich der Möglichkeit, dass unser Process des Zusammendrückens bez. Ausdehnens des grossen Luftvolumens V vielleicht nicht ganz isotherm vor sich gehen könnte.

Wir haben daher den Glascylinder, der das Volumen V enthielt, durch einen Cylinder aus Kupferblech ersetzt, denselben wieder mit schmelzendem Eis umgeben und im übrigen die Messungen in der Art und Weise durchgeführt, wie dies in der citirten Mittheilung beschrieben ist. Bei der grossen Temperaturleitfähigkeit und Wärmecapacität des Kupfers gegenüber den bezüglichen Werthen der Luft ist es erlaubt, die Temperatur des Kupfers für constant gleich Null anzunehmen und es ergiebt bei unseren Cylinderdimensionen schon die Rechnung, dass der eingeschlossene Luftcylinder sich in einer halben Minute genügend abkühlt, um die entsprechenden Druckbeobachtungen damit vornehmen zu können.

Wir dehnten nunmehr unsere Messungen genau auf eine bestimmte Zeitdauer aus und erhielten, wenn wir bei jeder einzelnen Druckcompensation je eine Minute warteten, im Mittel aus 12 Messungen einen Ausschlag $s = 7{,}83$ cm; im Mittel aus 13 Messungen, die auf je $^1/_2$ Minute lang ausgedehnt wurden, 7,85 cm. Auch während des Intervalles von $^1/_2$ bis 1 Minute und darüber hinaus konnten wesentliche Aenderungen des Ausschlages nicht constatirt werden, was uns zur Annahme eines isothermen Vorganges berechtigt.

Das Volumen V des Kupfercylinders betrug 801,3 cm³. Das verwendete Scalenrohr hatte einen Querschnitt von genau 1 mm², der herrschende Luftdruck war 74,75 cm Quecksilbersäule, die Temperatur 13° C., das mittlere Feldstärkenquadrat $M^2 = 289 \cdot 10^6$ (C.G.S.).

Aus diesen Daten bestimmt sich bei Anwendung der Formeln

$$p = -\frac{v}{V} P, \qquad \varkappa = -\frac{2 g p}{M^2}$$

der Susceptibilitätscoefficient des Wassers bei 13° C. zu $-0{,}673 \cdot 10^{-6}$.

Reducirt man diesen Werth unter Zugrundelegung unseres Temperaturcoefficienten auf 0°, so ergiebt sich

$$\varkappa = -0{,}687\,(1 - 0{,}0016\,t) \cdot 10^{-6}.$$

1) l. c. p. 600.

Digitized by Google

Zur Erregung des Magnetismus wurde der Strassenstrom verwendet, der im Mittel eine Spannung von 112 Volt hat. Bei obigen Messungen wurden die Spulen des Elektromagneten ohne Vorschaltwiderstand eingeschaltet und die jeweilige Stromstärke, welche Schwankungen von 22,8 bis 21,9 Ampère zeigte an einem Milli-, Volt- und Ampèremeter von Siemens und Halske direct abgelesen. Die zugehörigen Grenzwerthe der Feldstärkenquadrate schwanken dabei zwischen $291 . 10^6$ und $288 . 10^6$ (C.G.S.)

Bei den Messungen, die wir mit der Bezeichnung „Stellung IV" in unserer ersten Mittheilung gegeben haben und die wir für den Werth $\varkappa$ des Wassers als ausschlaggebend betrachteten, benutzten wir den Magneten gleichfalls in der eben angeführten Weise, können daher das Mittel der oben angeführten Feldstärken diesen Messungen zu Grunde legen. Dies ergiebt für die Temperatur $14{,}3^0$ $\varkappa = -0{,}66_2 . 10^{-6}$, während wir jetzt bei 13^0 $\varkappa = -0{,}67_3 . 10^{-6}$ gefunden haben.

Die Uebereinstimmung ist also trotz des anderen Materiales und der anderen Dimensionen des neuen Apparates eine sehr gute und es bleibt für uns unaufgeklärt, worin die Ursache der verhältnissmässig grossen Abweichungen zwischen den Resultaten des Hrn. du Bois bez. des Hrn. Königsberger (deren Werthe bei 15^0 gegen das Vacuum $-0{,}837 . 10^{-6}$ und $-0{,}79 . 10^{-6}$, obwohl beide nach der Steighöhenmethode gemessen, übrigens auch um nahezu 6 Proc. voneinander differiren) und den unsrigen zu suchen ist.

Wien, k. k. physik. Inst. der Univ., Januar 1899.

(Eingegangen 9. Januar 1899.)

Digitized by Google

10. *Eine neue Methode, elektrische Wellen nachzuweisen; von Albert Neugschwender.*

Ritzt man in die Silberschicht eines Spiegels einen schmalen Spalt und schaltet ihn und ein Galvanometer in den Stromkreis eines Daniellelementes ein, so entsteht zunächst kein Strom. Behaucht man jedoch den Spalt, so schlägt sich Wasserdampf nieder und bildet eine leitende Strombrücke; das Galvanometer giebt einen Ausschlag. Werden nun in der Nähe elektrische Wellen erregt, so geht ein Galvanometer mittlerer Empfindlichkeit auf Null zurück, d. h. der Widerstand des Spaltes wird ausserordentlich gross. Bei weiterem Behauchen giebt das Galvanometer wieder einen Ausschlag, der durch eine folgende Bestrahlung wieder beseitigt wird. Der Ausschlag im Galvanometer bildet sich manchmal auch von selbst, besonders wenn die vorhergehende Behauchung sehr stark war. Bringt man in die Nähe des Spaltes einen befeuchteten Lappen, so kehrt das Galvanometer nur während der Bestrahlung mit elektrischen Wellen zurück und giebt nach Bestrahlung sofort wieder einen Ausschlag. Das Experiment kann beliebig oft wiederholt werden, wenn dafür gesorgt wird, dass der Lappen in der Nähe immer feucht gehalten wird.

Bei genauerer Untersuchung dieser Erscheinung zeigte sich, dass der Spalt in allen Fällen so breit war, dass im unbehauchten Zustande keine gewöhnliche Cohärerwirkung mehr eintrat, d. h. durch elektrische Wellen keine Widerstandsverringerung herbeigeführt wurde. Der Spalt war in mehreren Fällen 0,3 mm breit.

Statt Silber wurden zunächst noch Kupfer und Zinn als spaltbildende Metalle benutzt, auch hier gelang der Versuch; Platin scheint jedoch eine Ausnahme zu machen.

Um den Einfluss der Unterlage zu untersuchen, wurde Stanniol auf Glas, Glimmer, Celluloid und Kautschuk mit Gummi arabicum aufgeklebt, auch auf erwärmtes Stearin und Pech gepresst und dann durchschnitten; der Versuch gelang

Digitized by Google

auch hier. Die Unterlage hat also keinen Einfluss, wenn sie nicht leitend ist.

Statt Wasserdampf wurden mit gleichem Erfolge Ammoniak, Salzsäure und verschiedene Salzlösungen angewandt. Bei Verwendung von Flüssigkeiten gelang der Versuch erst dann, wenn die Flüssigkeit soweit verdampft war, dass mit freiem Auge nichts mehr von ihr zu sehen war.

Erschütterungen haben auf den leitend gemachten Spalt keinen Einfluss, ebensowenig Tonschwingungen. Es wurde eine Stimmgabel auf die Glasplatte mit dem Spalte gesetzt; es zeigte sich keine Veränderung.

Erwärmen hat nur dann einen Einfluss, wenn die Flüssigkeitsschicht so dick ist, dass elektrische Wellen keinen bemerkbaren Einfluss mehr zeigen; der Spalt wird durch Verdampfung der überschüssigen Flüssigkeit gegen die Einwirkung elektrischer Wellen empfindlicher gemacht. Der Ausschlag des Galvanometers geht jedoch durch blosses Erwärmen nicht zurück, selbst dann nicht, wenn man den Spalt über einer Bunsenflamme sehr stark erhitzt.

Statische Elektricität hat keinen Einfluss. Wurde eine stark geladene Metallkugel in die Nähe des Spaltes gebracht, so zeigte sich keine Einwirkung.

Dagegen bringt jede Funkenentladung eine Widerstandsvergrösserung hervor. So die Funken, welche von einer geriebenen Glas- oder Kautschukstange überspringen, letzteres besonders dann, wenn sie auf einen Theil der Stromleitung überspringen. Entladungen einer Elektrisirmaschine zeigen sehr starke Einwirkung.

Was die Entfernung anlangt, bis auf welche die elektrischen Wellen in der angegebenen Weise wirken, so konnte bisher kein sicheres Resultat erzielt werden. Der Versuch gelang mehrmals bis auf eine Entfernung von 10 m. Die Einwirkung hängt eben ab von der jeweiligen Empfindlichkeit des Spaltes; genauere Untersuchungen hierüber werden zur Zeit angestellt.

Merkwürdig ist die Schnelligkeit, mit der die Einwirkung erfolgt. Schaltet man an Stelle des Galvanometers ein Telephon ein, so hört man ein Summen, in demselben Rhythmus, wie der Unterbrecher des Inductoriums, selbst dann noch,

Digitized by Google

wenn die Unterbrechungen sehr zahlreich sind, wie beim Deprez'schen Hammer; es wirkt also jede einzelne Wellengruppe, welche vom Hertz'schen Erreger ausgeht, für sich. War der Spalt ausgeschaltet, so schwieg das Telephon.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch Hrn. Dr. Fomm, Assistenten am physikalischen Institut, meinen verbindlichsten Dank für die rege Unterstützung bei den Versuchen zu erstatten.

München, Physikal. Inst. d. kgl. Univ., 11. December 1898.

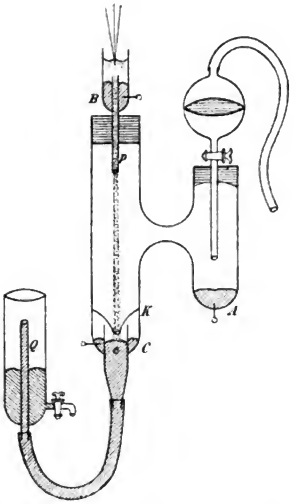
(Eingegangen 13. December 1898.)

Digitized by Google

11. *Ueber Tropfelektroden; von G. Meyer.*

(Vorgelegt in der Sitzung der physik. Gesellsch. zu Berlin vom 21. October 1898.)

Eine neue Construction von Tropfelektroden hat Hr. Palmaer[1]) beschrieben und Versuche mit denselben veröffentlicht. Die Elektrode ist in der nebenstehenden Figur dargestellt.



Der Hg-Strahl, welcher aus einem in eine feine Spitze endigenden Trichter ausströmt, zerfällt am Eingange des Rohres p in feine Tröpfchen, welche durch den Trichter bei K wieder gesammelt werden und durch das Gefäss Q abfliessen, während das Niveau bei c constant bleibt. Der Apparat ist gefüllt mit KNO_3-Lösung 0,01 normal, welche in Bezug auf HgCl $^1/_{10}$ gesättigt war. Beobachtet man während des Tropfens die Potentialdifferenz zwischen dem Hg bei A und dem bei B, so lässt diese elektromotorische Kraft erkennen, dass die Salzlösung durch den Strahl an Quecksilbersalz ärmer gemacht wird. Das durch den Trichter K abgeflossene Hg wird bei c gesammelt und berührt den Elektrolyten, welcher sich in dem Kämmerchen an der Unterseite des Trichters über dem Hg bei C befindet. Die Messung der Potentialdifferenz zwischen C und A zeigt, dass der Ge-

1) W. Palmaer, Zeitschr. f. phys. Chem. **25.** p. 265. 1898.

Digitized by Google

halt des Elektrolyten an Hg-Salz bei C zugenommen hat. Hr. Palmaer erklärt die Erscheinung vermittelst der Theorie, welche Hr. Nernst[1]) von den Tropfelektroden gegeben hat. Nach dieser Anschauung treten in einem Tropfen Hg, welcher mit einer HgCl-Lösung in Berührung kommt, mit positiver Ladung versehene Hg-Ionen ein, während die entsprechenden geladenen Cl-Ionen sich an der Trennungsfläche anlagern. Auf diese Weise wird die Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Elektrolyt gebildet. Fällt der Tropfen ab, so wandern die Cl-Ionen mit dem Tropfen in die Tiefe. Durch das Fallen von Tropfen wird daher eine Lösung von Hg-Salz in der Nähe der tropfenden Spitze an Hg-Salz ärmer gemacht. Vereinigen sich die Tropfen mit einer ruhenden Hg-Masse, welche die normale Potentialdifferenz gegen den Elektrolyten besitzt, so gehen wiederum Hg-Ionen in Lösung, welche sich mit den mitgerissenen Cl-Ionen zu HgCl vereinigen und den Elektrolyten in der Nähe der betropften Fläche an Hg-Salz anreichern. Ich habe die Versuche mit dem von Hrn. Palmaer beschriebenen Erfolge wiederholt, möchte aber darauf aufmerksam machen, dass die Erklärungsweise der Erscheinungen, welche sich auf die Theorie des Hrn. Nernst von der Entstehung einer elektromotorischen Kraft stützt, nicht die einzig mögliche ist, und dass die Erscheinungen sich zu anderen sicher beobachteten Thatsachen in Beziehung setzen lassen. Zu dem Zweck gehen wir von der Theorie der capillarelektrischen Phänomene aus, welche Hr. E. Warburg[2]) gegeben hat. Es ist dort gezeigt, dass Hg aus einem Elektrolyten, welcher Hg-Salz gelöst enthält, Hg-Salz auf seiner Oberfläche verdichtet, und diese Erscheinung in einen ursächlichen Zusammenhang gebracht mit der Thatsache, dass Zusatz von Hg-Salz die Oberflächenspannung des Hg gegen den Elektrolyten vermindert. Die dort angestellten Betrachtungen lassen sich ausdehnen auf jedes flüssige Metall M unter der Lösung eines beliebigen Salzes, welche ausserdem ein Salz gelöst enthält (Metallsalz), dessen Basis das Metall M ist und dessen Säure mit derjenigen der verwendeten Salzlösung übereinstimmt.

1) W. Nernst, Wied. Ann. 58. Beilage 1896.
2) E. Warburg, Wied. Ann. 41. p. 1. 1890.

Digitized by Google

Es gilt dann die Beziehung: Diejenigen Metalle, deren Capillarconstante gegen eine Salzlösung durch Zusatz von Metallsalz vermindert wird, verdichten das Metallsalz auf ihrer Oberfläche, während die Verdichtung ausbleibt, wenn der Zusatz von Metallsalz die Capillarconstante nicht beeinflusst. Diese Metalle sollen als *condensirende* und *nicht condensirende* voneinander geschieden werden. Für eine Reihe von Amalgamen wurde von mir[1]) der Einfluss des Zusatzes von Metallsalz auf die Oberflächenspannung gegen Salzlösungen untersucht durch Messung der Länge der Wellen, welche sich auf einem Amalgamstrahle von elliptischem Querschnitt in der Salzlösung vor und nach Zusatz des Metallsalzes bilden. Die Untersuchung zeigte, dass die Oberflächenspannung von HgZn gegen Sulfate und Chloride, von HgCd gegen Acetate, Chloride, Sulfate von Hg gegen KCN-Lösung durch Zusatz von Metallsalz nicht beeinflusst wird, während die Zufügung des Metallsalzes die Capillarconstante von Hg gegen Sulfate und Chloride, von HgCd gegen KJ-Lösung, von HgCu gegen Sulfate, Chloride, Nitrate, Acetate herabsetzt. Es sind demnach Hg und HgCu in Sulfaten, Chloriden, Nitraten, HgCd in KJ-Lösung condensirende, HgZn und HgCd in Sulfaten und Chloriden nicht condensirende Metalle.

Die von Hrn. Palmaer beobachtete Erscheinung, dass ein Hg-Strahl eine Lösung von HgCl in seiner Umgebung an Hg-Salz arm macht, kann nun auch so erklärt werden, dass jeder in die Lösung eintretende frische Tropfen Hg-Salz auf seiner Oberfläche verdichtet und mit sich in die Tiefe führt. Sammeln sich die Tropfen zu einer zusammenhängenden Masse, so wird das gesammte condensirte Salz an der Oberfläche auftreten und dort in grösserer Concentration vorhanden sein als auf der Oberfläche einer Masse, welche nie in Tropfen zerfallen war. Diese Erklärungsweise lässt erwarten, dass die von Hrn. Palmaer durch Hg-Strahlen in Lösungen von Hg-Salz hervorgebrachte Concentrationsänderung bewirkt werden kann durch alle condensirenden Metalle in Lösungen ihrer Salze, während die Erscheinung den Strahlen nicht condensirender Metalle fehlen muss. Mit einem nach den Angaben des

1) G. Meyer, Wied. Ann. 53. p. 849. 1894.

Digitized by Google

Tabelle.

Metall	Lösung	A/B Volt	Zeitdauer des Versuches	A/C Volt	Zeitdauer des Versuches
Hg	KNO_3 0,01 – n –; $^1/_{10}$ gesättigt in Bezug auf HgCl	+0,216	2 m	–0,032	8 m
Hg	KNO_3 0,01 – n –; gesättigt mit HgCl	+0,210	4	–0,017	9
HgCd 0,39 %	100 ccm KJ-Lösung 0,01 – n – + 1 ccm CdJ_2-Lösung, welche in 100 ccm 0,1 g CdJ_2 enthält	+0,108	—	–0,008	7
HgCd 0,37	100 ccm KJ-Lösung 0,01 – n – + 1 ccm CdJ_2-Lösung (0,1 g in 100 ccm H_2O)	+0,119	5	—	—
HgCd 0,37	50 ccm KJ-Lösung 0,01 – n – + 50 ccm CdJ_2-Lösung (0,1 g in 100 ccm H_2O)	+0,034	6	—	—
HgCd 0,37	100 ccm $MgSO_4$ 0,01 – n – + 1 ccm $CdSO_4$-Lösung (0,1 g in 100 ccm)	–0,05	2	—	—
HgZn 0,29	100 ccm $MgSO_4$-Lösung 0,01 – n – + 1 ccm $ZnSO_4$-Lösung (0,1 g $ZnSO_4$ in 100 ccm H_2O)	– 0,178	2	–0,006	2
HgZn 0,29	100 ccm $MgSO_4$-Lösung 0,01 – n – enthaltend 2 g $ZnSO_4$	–0,028	4	0,000	—
HgCu 0,045	100 ccm $MgSO_4$-Lösung 0,01 – n – + 1 ccm $CuSO_4$-Lösung (0,1 g $CuSO_4$ in 100 ccm H_2O)	+0,186	1	–0,05	6
HgCu 0,045	100 ccm $MgSO_4$-Lösung 0,01 – n – enthaltend 2 g $CuSO_4$	+0,016	3	0,000	—

Digitized by Google

Hrn. Palmaer construirten Apparat (vgl. Figur) sind die in der Tabelle (p. 436) mitgetheilten Versuche mit Strahlen von Hg, HgZn, HgCd, HgCu angestellt, wobei die elektromotorischen Kräfte mittels eines Capillarelektrometers Lippmann'scher Construction gemessen wurden, welches mit sehr verdünnter Schwefelsäure gefüllt war. Die mit A/B bez. A/C überschriebenen Columnen enthalten die Potentialdifferenzen in Volt zwischen den bei A, B und C befindlichen Metallmassen, und zwar bedeutet das positive Vorzeichen, dass A sich verhält wie der Cu-Pol des Daniell'schen Elementes.

Die Tabelle lehrt, dass Lösungen von KNO_3, welche HgCl von KJ, welche CdJ_2, von $MgSO_4$, welche $CuSO_4$ enthalten, an HgCl bez. CdJ_2, bez. $CuSO_4$ ärmer gemacht werden, wenn Strahlen von Hg bez. HgCd, bez. HgCu dieselben durchfliessen, dass eine Vermehrung des Gehaltes der durchströmten Lösung an Metallsalz veranlasst wird durch Strahlen von HgCd und HgZn in Lösungen von $MgSO_4$, welche $CdSO_4$ bez. $ZnSO_4$ enthalten. In jedem Falle nehmen die beobachteten Spannungen ab, wenn der Gehalt an Metallsalz vermehrt wird, wie dies die Theorie der Concentrationsströme fordert. Ueber den Metalloberflächen, welche aus den gesammelten Tropfen bestehen, erfährt die Lösung eine Anreicherung an Metallsalz, welche gross ist, wenn der Strahl die Fähigkeit hatte, das Metallsalz auf seiner Oberfläche zu verdichten, welche dagegen gering ist, wenn der Strahl aus einem nicht condensirenden Metalle besteht. Der erwartete Parallelismus zwischen der condensirenden Wirkung der Amalgame in Lösungen von Metallsalz und der durch Strahlen der nämlichen Metalle hervorgerufenen Concentrationsverminderung der Metallsalzlösungen ist demnach vorhanden und tritt am schärfsten hervor in dem verschiedenen Verhalten der Strahlen von HgCd in Lösungen von KJ und $MgSO_4$, denen CdJ_2 bez. $CdSO_4$ zugesetzt ist.

Nach den entwickelten Anschauungen sind die Vorgänge, welche ein Metallstrahl in einer Lösung eines Salzes desselben Metalles hervorruft, die folgenden: Besitzt das Metall die Eigenschaft, das Metallsalz auf seiner Oberfläche zu verdichten, so wird die Concentration der Lösung in der Nähe des Strahles vermindert. Das condensirte Salz sammelt sich über der Metallfläche, welche von dem Strahl betropft wird, und dort

Digitized by Google

wird die Concentration des Metallsalzes vermehrt; eine merkliche Lösung des Metalles findet nicht statt. Besteht der Strahl aus einem nicht condensirenden Metalle, so geht aus dem in feine Tropfen zerfallenen Strahl Metall in Lösung, und in der Nähe des Strahles wird die Concentration des Metallsalzes erhöht. Auf die betropfte Fläche fällt das durch den Trichter bei *K* gesammelte Amalgam in grossen Tropfen nieder, aus denen die in dem Kämmerchen bei *C* befindliche Lösung etwas Metall extrahirt und eine geringe Erhöhung ihres Gehaltes an Metallsalz erfährt. Durch die Condensation von Metallsalz auf den Oberflächen der Strahlen von condensirenden Metallen und die Extraction des Metalles aus den Strahlen nicht condensirender Amalgame sind demnach die von Hrn. Palmaer an seinen Tropfelektroden beobachteten Thatsachen widerspruchsfrei zu erklären, und diese Erscheinungen können daher nicht als eine *zwingende* Bestätigung der von Hrn. Nernst gegebenen Theorie der Tropfelektroden angesehen werden.

(Eingegangen 16. November 1898.)

Digitized by Google

12. *Ueber die Vermeidung einer Fehlerquelle in der Andrews'schen Methode zur Bestimmung der specifischen Wärme von Flüssigkeiten;* von *L. Pfaundler.*

Die Herren E. Gumlich und H. F. Wiebe haben kürzlich[1]) auf eine Fehlerquelle bei der im Titel genannten Methode von Andrews aufmerksam gemacht. Dieselbe beruht auf dem Umstande, dass die Temperatur des die Wärme übertragenden Quecksilbergefässes und somit auch sein Volumen in dem Momente, in welchem die Quecksilberkuppe die untere Marke passirt, abhängig ist von der Temperatur, welche gleichzeitig in der Calorimeterflüssigkeit herrscht, folglich auch abhängig von der Anfangstemperatur des letzteren. Die von den Verfassern mitgetheilten Werthe der übertragenen Wärmemengen zeigen thatsächlich ein Absinken von 1736,2 Cal. auf 1681,4 Cal., wenn die Anfangstemperatur von 2,6° bis 29,60° variirt wurde.[2])

Ich halte diese Thatsache im allgemeinen für vollständig richtig und könnte sie aus eigenen Beobachtungen bestätigen. Auch gebe ich zu, dass der Vorschlag, statt eines constanten Werthes der Uebertragungswärme eine veränderliche von der Endtemperatur des Calorimeters abhängige Constante des Instrumentes, welche empirisch auszumitteln wäre, in Rechnung zu bringen, in gewissen Fällen eine wesentliche Verbesserung der Methode herbeiführen würde. *Zweck der folgenden Zeilen ist aber zu zeigen, wie dieser Fehler sich durch passende Construction des Apparates und durch rationelles Experimentiren noch sicherer vermeiden lässt.*

Bekanntlich hatte der ursprüngliche Apparat von Andrews

1) E. Gumlich u. H. F. Wiebe, Wied. Ann. **66**. p. 530—534. 1898.

2) Dass die Aenderungen der übertragenen Wärmemengen den Anfangstemperaturen proportional seien, ist theoretisch nicht zu erwarten; viel eher, dass dieselben eine Function der Differenzen zwischen Endtemperatur des Calorimeters und des Quecksilbergefässes seien.

Digitized by Google

nur die obere Marke. Das Instrument musste deshalb solange im Calorimeter belassen werden, bis das Gleichgewicht der Temperatur eingetreten war. Der von Gumlich und Wiebe erörterte Fehler ist dann allerdings gänzlich vermieden, dafür tritt aber der Uebelstand auf, dass sich die Versuchsdauer so sehr verlängert, dass dadurch die durch den Wärmeverkehr mit der Umgebung entstehenden Fehler beträchtlich gesteigert werden.

Durch die Einführung der unteren Marke sollte die Dauer des Versuches abgekürzt werden, indem das Instrument aus der Flüssigkeit herausgehoben wird, bevor noch die letzten Reste der immer langsamer überströmenden Wärme an dieselbe abgegeben sind. Es kommt nun alles darauf an, dass die untere Marke die günstigste Lage habe. Ist sie zu tief, so dauert der Versuch zu lange und es vermehrt sich der Fehler wegen des Wärmeverkehrs mit der Umgebung; ist sie zu hoch angebracht, so dauert der Versuch zwar kurz, aber es gewinnt der von Gumlich und Wiebe hervorgehobene Fehler Bedeutung, ja es kommen noch andere Fehlerquellen dazu. Einer der letzteren beruht darauf, dass das an dem Instrument adhärirende und mit herausgezogene Flüssigkeitsquantum eine merklich höhere Temperatur hat, mithin die Endtemperatur des Calorimeters durch die Entfernung dieses Flüssigkeitsquantums um einen unbestimmbaren Betrag unter den richtigen Werth erniedrigt wird. Ein anderer Fehler beruht auf dem Umstande, dass Wärmecapacität und Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers nicht mit der Temperatur constant sind, sondern sich etwas ändern. Infolge dessen hängt der Stand der Quecksilberkuppe im Gefässe nicht bloss von dem gesammten Wärmeinhalte, sondern auch von der Vertheilung der Wärme im Innern des Gefässes ab. Ein merkliches Temperaturgefälle innerhalb des letzteren könnte daher einen Fehler veranlassen, der vermieden wird, wenn die Marke tief genug angebracht wird, sodass die Quecksilbermasse und das Glas Zeit finden, ihre Temperaturdifferenzen nahezu auszugleichen. Eine dritte Fehlerquelle ist die allzu grosse Schnelligkeit mit der die Quecksilberkuppe die untere Marke passirt. An der oberen Marke wird dieses Absinken, trotz der höheren Temperatur, durch das geringe Leitungsvermögen der umgebenden

Digitized by Google

Luft verlangsamt. In der Flüssigkeit muss dies für die untere Marke durch den geringen Werth der Temperaturdifferenz bewerkstelligt werden und ist hier um so wichtiger, als das Herausheben wegen der adhärirenden Flüssigkeit ohnedies nicht so leicht und sicher von statten geht als das Einsenken. Bei zu raschem Sinken der Kuppe versäumt man leicht den richtigen Moment des Herausnehmens. *Aus alledem folgt, dass die untere Marke so tief angebracht werden soll als irgend thunlich ist, ohne die Dauer des Versuches über Gebühr zu verlängern.* Ist die Marke fest, so muss die Endtemperatur des Calorimeters genügend hoch gewählt und die Anfangstemperatur desselben dementsprechend regulirt werden.

Bei der ziemlich grossen Genauigkeit, welche die heutigen Methoden der Ausmittelung der Correctionen infolge des Wärmeverkehrs nach aussen erreichen lassen, darf man vor einer Versuchsdauer von mehreren Minuten durchaus nicht zurückschrecken. Der dadurch bewirkte Fehler ist geringer als jener, den man durch zu frühes Herausziehen des Gefässes herbeiführen würde.

Bei dem von Gumlich und Wiebe benutzten Apparat war nun nach meiner Ueberzeugung die untere Marke viel zu hoch angebracht. Die derselben entsprechende Temperatur war nämlich bei 35° gelegen, während die Endtemperatur des Calorimeters (aus den Anfangstemperaturen zwischen 2,6° und 29,6° und dem Temperaturanstieg 1,68° berechnet) zwischen 4,3° und 31,3° variirte, sodass also die Differenz zwischen der Temperatur der Calorimeterflüssigkeit und der Mitteltemperatur des Quecksilbers zwischen 30,7° und 3,7° betrug.[1])

1) An einer anderen Stelle geben die Verfasser diese Differenz als mindestens gleich 5° an. Der von denselben benutzte Temperaturanstieg von nur 1,68° ist für genaue Versuche wohl viel zu klein. Ich schätze die Genauigkeit einer Temperaturbestimmung mit einem in $^1/_{10}$ Grade getheilten Thermometer mit Rücksicht auf die zahlreichen Fehlerquellen auf höchstens $^1/_{100}$ Grad, mithin den möglichen Fehler einer gemessenen Temperaturdifferenz gleich $^2/_{100}$ Grad, was einer Genauigkeit von 1,2 Proc. des Resultates entspricht. Die Verfasser nehmen aber für ihre Wärmemessungen eine 3 mal so grosse Genauigkeit in Anspruch und berechnen demnach den Fehler ihrer Temperaturbestimmung auf 0,006 im Maximum und 0,002 als wahrscheinlich.

Digitized by Google

Bei solchen Unterschieden müssen freilich die übertragenen Wärmemengen sehr ungleich ausfallen.

Ich selbst bediente mich bisher zweier Instrumente, wovon eines für den Sommer, das andere für den Winter bestimmt war. Das Sommerinstrument hatte seine untere Marke bei 25°, das Winterinstrument bei 20°. Die Versuche wurden so geleitet, dass der Temperaturanstieg im Calorimeter 5° erreichte; ausserdem wurde die Anfangstemperatur im Sommer auf nahe 18°, im Winter auf 13° regulirt. Die Endtemperaturen 23° und 18° blieben also nur ungefähr 2° unter der Markentemperatur des Quecksilbergefässes. Unter diesen Umständen dauert der Versuch immer noch kurz genug, um den Fehler wegen der Umgebung klein zu erhalten und andererseits tritt der Fehler nach Gumlich und Wiebe noch gar nicht auf oder ist doch sehr klein und so nahe constant, dass er durch das Verfahren selbst, nämlich durch den Parallelversuch mit Wasser eliminirt wird.

Die grösste Genauigkeit wird man immer dann erzielen, wenn man abwechselnd Versuche mit Wasser und mit der zu untersuchenden Flüssigkeit anstellt und dabei die Wasserwerthe, die Anfangs- und Endtemperaturen beider Calorimeter möglichst gleich macht. Da dann am Thermometer dasselbe Intervall in Verwendung kommt, so fallen auch die Caliberfehler bis auf kleine Correctionsreste heraus, sowie auch der Einfluss der zeitlich veränderlichen Depressionen im Quecksilbergefäss, sowie die Wärmeverluste bei der Ueberführung etc. Die Messung wird so gewissermaassen dem Thermometer, das nur noch als Indicator für gleiche Temperaturanstiege dient, abgenommen und der Wage zugeschoben, welche das viel genauere Messinstrument ist.

Sollen nun Bestimmungen der specifischen Wärme bei *verschiedenen* Temperaturen gemacht werden, so bieten sich folgende Wege dar. Erstens: man bedient sich nicht bloss eines, sondern mehrerer Instrumente, deren untere Markentemperaturen geeignete Abstufungen haben, oder zweitens: man verändert die Markentemperatur in beliebigem Grade durch Abwerfen eines Theiles des Quecksilbers in das obere Reservoir wie beim metastatischen Thermometer, oder drittens: man ver-

Digitized by Google

sieht das Instrument mit einer verschiebbaren Marke oder mit mehreren Marken.

Der erste Weg, den ich selbst schon betreten, indem ich für die kalte und warme Jahreszeit verschiedene Instrumente benutzte, erfordert grösseren Aufwand. Der zweite erfordert eine gewisse Geschicklichkeit und ist etwas umständlich in der Ausführung. Der letzte Vorschlag dürfte der einfachste sein. Er hat den Vortheil, dass man schon beim ersten orientirenden Versuche jene Marke wählen kann, welche von der Kuppe mit passender Geschwindigkeit passirt wird; auch wird man nicht, wie es mir manchmal geschehen ist, in die Gefahr kommen, den Versuch deshalb umsonst zu machen, weil die Kuppe, infolge zu hoher Endtemperatur des Calorimeters, gar nicht bis zur Marke herabsinkt. Ein Instrument mit verschiebbarer Marke wird, wenn es nicht unempfindlich oder unhandlich lang werden soll, wohl nur einen geringen Umfang der Markentemperaturen gestatten. Bei dem Instrument mit mehreren Marken müssten deshalb zwischen denselben Erweiterungen angebracht werden. Mit fünf Marken, welche den Temperaturen 25, 20, 15, 10 und 5 Grad entsprechen, hätte man wohl eine genügende Auswahl zur Verfügung. Wo nicht die grösste Genauigkeit verlangt wird, genügt dann die einmalige empirische Auswerthung der zugehörigen fünf Constanten. Soll aber grössere Genauigkeit erzielt werden, so sind Parallelversuche mit Wasser unter möglichst gleichen Umständen unerlässlich. Sie allein gestatten, eine Anzahl Fehler gänzlich zu eliminiren, unter denen die unvermeidlichen zeitlichen Volumenänderungen (Depressionen) des Quecksilbergefässes besonders gefährlich erscheinen.

Vielleicht geben die sehr dankenswerthen genauen Untersuchungen von Gumlich und Wiebe den Anlass, das Verfahren in der angedeuteten Richtung weiter auszubilden.

Graz, November 1898.

(Eingegangen 21. November 1898.)

Digitized by Google

13. *Zur Thermodynamik; von K. Wesendonck.*

Ich möchte mir hiermit erlauben, auf einige Ausführungen von Clausius hinzuweisen, die, wie ich glaube, mehr Beachtung verdienen, als sie anscheinend gefunden haben. Die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, dessen möglichst allseitige Klarlegung dringend wünschenswerth, möge dies rechtfertigen. Es ist sehr anzuerkennen, dass Hr. Poincaré es unternommen, den Satz von Clausius ganz allgemein zu beweisen, aber es scheint mir, dass Clausius alles hierzu Nöthige bereits im wesentlichen angedeutet hat. Hier seien zunächst nur einige Punkte erörtert.

Clausius hat in seiner Abhandlung „Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie“ [1]) die sog. Verwandlungswerthe für eine Wärmemenge mit folgenden Worten eingeführt [2]):

Nennt man zwei Verwandlungen, welche sich, ohne dazu eine sonstige bleibende Veränderung zu erfordern, gegenseitig ersetzen können, äquivalent, so hat die Entstehung der Wärmemenge Q von der Temperatur t aus Arbeit den Aequivalenzwerth Q/T, und der Uebergang der Wärmemenge Q von der Temperatur t_1 zu der Temperatur t_2 den Aequivalenzwerth $Q(1/T_2 - 1/T_1)$, worin T eine von der Art des Processes, durch welchen die Verwandlung geschieht, unabhängige Temperaturfunction ist.

Bekanntlich bedeutet dieses T die absolute Temperatur, wie Clausius durch Behandlung eines ideellen Gases nachgewiesen hat.

Die Bezeichnung Verwandlung wird hierbei lediglich angewendet auf Wärmemengen, die einer Substanz mitgetheilt oder entzogen werden, sei es nun, dass dies durch Leitung (bez.

1) Clausius, Pogg. Ann. **93.** p. 481 ff. 1854; Ges. Abhandl. **1.** p. 127 ff. 1864; vgl. Mech. Wärmeth. **1.** p. 95 ff. 1876.

2) Clausius, Ges. Abhandl. **1.** p. 143. 1864.

Digitized by Google

Strahlung) geschieht, oder dadurch, dass Wärme aus Arbeit entsteht oder zu solcher verbraucht wird. Lediglich für derartige Vorgänge veranlasste die Betrachtung Carnot'scher und verwandter Kreisprocesse die Aufstellung der oben erwähnten Aequivalenzwerthe, *nicht aber sind solche einzuführen, für die in den Körpern nach eingetretener Abkühlung (bez. Erwärmung) noch (bez. bereits vorher) vorhandenen Wärmemengen.* Clausius' Auffassung geht deutlich aus folgenden Worten hervor, die sich in seiner Abhandlung „Ueber einen Grundsatz der mechanischen Wärmetheorie"[1]) finden:

„Wenn man von der Temperatur der im Körper enthaltenen Wärme spricht, so darf man meiner Auffassung nach nicht der ganzen Wärmemenge eine und dieselbe Temperatur zuschreiben, sondern man muss sich die ganze Wärmemenge in unendlich viele Elemente zerlegt denken, und für jedes Element diejenige Temperatur als die zugehörige betrachten, welche der Körper, wenn man ihn abkühlen würde, in dem Momente haben würde, wo er dies Element abgäbe, und welche er auch umgekehrt, wenn man ihn wieder erwärmte, in dem Momente haben würde, wo er dieses Wärmeelement aufnähme."

Bedeutet demnach dH[2]) ein solches Wärmeelement und T die ihm entsprechende absolute Temperatur, so ist also der Verwandlungswerth des gesammten Wärmeinhaltes bei der Temperatur $T' = \int_0^{T'} dH/T$, wird die Substanz von T_0 auf T_1 gebracht, so ergiebt sich die Aenderung des Verwandlungswerthes zu $\int_{T_0}^{T_1} dH/T$. Verliert ein Körper bei der Temperatur T das Wärmeelement dH z. B. durch Leitung, so ist die Variation des Verwandlungswerthes lediglich dH/T.

---

1) Clausius, l. c. p. 318; Pogg. Ann. **120.** p. 426 ff. 1863. Man vgl. auch p. 317, wo Clausius angiebt, seine Auffassung erscheine geboten, um den bekannten Versuch von Hirn mit dem Grundsatze in Einklang zu bringen.

2) Mit H sei entsprechend Clausius' eine Wärmemenge bezeichnet, die im Körper wirklich als Wärme vorhanden, nicht der Theil, welcher bei den mit der Erwärmung verbundenen Zustandsänderungen zu Arbeit verbraucht wurde.

Digitized by Google

Ich sehe keinen Grund ein, von dieser von Clausius, wie mir scheint, klar und mit guter Berechtigung dargelegten Auffassung abzugehen, wie dies Hr. Planck[1]) gethan. Ich glaube daher auch nicht, dass man, wie Hr. Helm[2]) meint, die Clausius'sche Ableitung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aufzugeben braucht, zumal sie mir nicht wesentlich verwickelter erscheint, als andere Wege zu dem Theoreme zu gelangen. Vielmehr als ein Vorzug der Clausius'schen Betrachtungen dürfte der Umstand anzusehen sein, *dass sie unmittelbar erlauben, sich von der Temperatur der beim Kreisprocesse zur Verwendung kommenden Wärmereservoire frei zu machen.* Bekanntlich hat Clausius zunächst gezeigt, dass bei umkehrbaren Kreisprocessen die $\sum_r Q_r / T_r$, bez. $\int dQ/T$ verschwinden muss, wenn man T_r, bez. T in dem Integral als die Temperaturen der Wärmebehälter K_r ansieht, von denen die Wärmemengen Q_r, bez. dQ entnommen sind, oder denen sie zugeführt worden.[3]) Dann aber sagt Clausius[4]), man könne die Anwendbarkeit der betreffenden Gleichung noch beträchtlich erweitern, indem man der in ihr vorkommenden Temperatur eine etwas andere Bedeutung gebe. Solange der Körper, der den Kreisprocess erleidet und die Reservoire bis auf zu vernachlässigende Grössen gleich warm seien, erscheine es als gleichgültig, ob man T als Temperatur des Reservoirs oder des Körpers ansehe. „Hat man aber einmal, so heisst es dann wörtlich weiter, für t (unserem T entsprechend) die letztere Bedeutung eingeführt, so ist leicht zu sehen, dass man nun den Wärmereservoiren beliebige andere Temperaturen beilegen kann, ohne dass dadurch der Ausdruck $\int dQ/T$ irgend eine Aenderung erleidet, welche die Gültigkeit der vorigen Gleichung[5]) beeinträchtigen könnte." Und etwas weiter heisst es dann: „Es ergiebt sich also aus dieser Betrachtung, dass, wenn man für jede Wärmemenge dQ, welche der Körper während

1) Planck, Ueber den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie p. 44 ff. München 1879.

2) Helm, Energetik p. 98. Leipzig 1898.

3) Clausius, Ges. Abhandl. 1. p. 145. 1864.

4) Clausius, l. c. p. 148.

5) Nämlich $\int dQ/T = 0$.

Digitized by Google

seiner Veränderungen aufnimmt, oder, wenn sie negativ ist, abgiebt, die Temperatur in Rechnung bringt, welche er selbst im Momente der Aufnahme oder Abgabe hat[1]), man die Gleichung (II) ($\int dQ / T = 0$) anwenden kann, ohne sich darum zu bekümmern, wo die Wärme herkommt oder hingeht, wenn der Process nur im übrigen umkehrbar ist.“ Ist er nicht reversibel, so kann es leicht vorkommen, dass der Körper nicht durchweg gleiche Temperatur hat. Alsdann muss man den an anderer Stelle[2]) von Clausius gegebenen Andeutungen folgend, die Grösse dQ / T nicht auf den ganzen Körper beziehen, sondern nur auf einen Theil, dessen Temperatur als gleich zu betrachten ist. Bei stetiger Aenderung der Temperatur muss man die Anzahl solcher Theile als unendlich gross annehmen. Die für die einzelnen Theile geltenden Ausdrücke kann man dann bei der Integration wieder vereinigen, indem man das Integral auf die Veränderungen aller Theile ausdehnt. Bei Betrachtung eines Kreisprocesses ist nun aber nur die von aussen zugeführte Wärme zu berücksichtigen, wie Clausius speciell Bauschinger[3]) gegenüber ausführt. Da nämlich der Körper am Ende des Kreisprocesses ebensoviel Wärme enthält, wie zu Anfang, so müssen die während des Kreisprocesses erzeugten und verbrauchten Wärmemengen, soweit sie sich nicht gegenseitig aufheben, äusserlich kund werden, indem die erzeugte Wärme nach aussen abgegeben und die verbrauchte von aussen aufgenommen wird.[4]) In unserem Falle, wenn wir zunächst nur Wärmezufuhr durch Leitung berüksichtigen, wird man für T in dem Integrale $\int dQ / T$ die Temperatur der Oberflächenelemente des Körpers einsetzen müssen, welche sie besitzen zur Zeit, da sie dQ aufnehmen, und erhält so ein über den Kreisprocess ausgedehntes Integral eines über die Körperoberfläche sich erstreckenden Integrales, also ein Doppelintegral, wie es auch Poincaré[5]) behandelt.

1) Es wird hierbei angenommen, dass der Körper stets in allen seinen Theilen dieselbe Temperatur habe.

2) Clausius, l. c. p. 375.

3) Bauschinger, Schlömilch's Zeitschr. 11. p. 459. 1866.

4) Auch Wärmeübergänge im Inneren der Körper kommen bei einem Kreisprocesse nicht in Betracht, da sie sich gegenseitig aufheben.

5) Poincaré, Thermodynamik, deutsch von Jaeger u. Gumlich, p. 153 u. 161.

Digitized by Google

Nur dass dieser Forscher unter dQ die Wärmemenge versteht, welche ein Elementarsystem sowohl von aussen aufnimmt, als auch von den anderen Elementarsystemen, und die eine Integration sich über alle Elementarsysteme erstreckt, in die man sich den Körper zerlegt denken muss.[1]) dQ wird dann in zwei Theile getheilt, dQ_e und dQ_i, wo dQ_e die von aussen aufgenommene, dQ_i die vom inneren Wärmeaustausch herrührende Wärme bezeichnet. Es wird dann gezeigt, dass $\int\int dQ_i / T$ nur positiv sein kann, und daher, wenn $\int\int dQ / T \leqq 0$, dies auch für $\int\int dQ_e / T$ gilt. Nach den oben angeführten Betrachtungen von Clausius ist aber, wie gesagt, unmittelbar klar, dass nur die von aussen zugeführte Wärme in Betracht kommen kann.

Da am Ende des Kreisprocesses der Körper ebensoviel Wärme wie zu Anfang enthält, muss alle ihm zugeführte Wärme entweder wieder abgeführt oder in Arbeit verwandelt werden, bez. muss ein Ueberschuss entzogener Wärme aus Arbeit entstanden sein. Sei nun eine vom Körper aufgenommene Wärmemenge dQ als positiv angesetzt und es ergebe $\int dQ / T$ für den Kreisprocess einen positiven Werth. Die negativen dQ / T werden dann also aufgehoben durch einen Theil der positiven dQ / T. Wird bei der höheren Temperatur T_1 die Quantität dQ_1 aufgenommen und dieser Vorgang durch Abgabe von dQ_2 bei der niederen Temperatur T_2 compensirt, dann muss $dQ_1 > dQ_2$ sein, man kann also setzen $dQ_1 = dQ_2 + dQ_3$ und annehmen, dQ_2 sei von der Temperatur T_1 zu T_2 übergeführt und gleichzeitig dQ_3 in Arbeit verwandelt worden. Bedeutet dQ_1 eine entzogene, dQ_2 eine aufgenommene Wärmemenge, so ist umgekehrt dQ_3 aus Arbeit entstanden. Beide Vorgänge lassen sich durch Carnot'sche, vollkommen umkehrbare Processe völlig rückgängig machen. Dann bliebe nur noch eine positive $\sum dQ / T$, wo alle dQ auch positiv, da ja T positiv, d. h. der Körper hat einen Ueberschuss an Wärme empfangen, der also in Arbeit verwandelt sein muss. Diese kann man durch einen Carnot'schen Process wieder in Wärme zurückverwandeln, wobei zugleich eine gewisse Wärmemenge von niederer zu

1) Bei Erwärmung durch Strahlung kann allerdings eventuell das Integral über innere Körperelemente erstreckt werden müssen.

Digitized by Google

höherer Temperatur übergeführt wird. Das ist aber nach Clausius' Grundsatz bekanntlich ohne Compensation nicht zulässig. Eine solche ist aber hier nicht vorhanden, die Temperaturdifferenzen zwischen den Wärmereservoiren und dem Körper kommen hierbei nicht in Betracht.[1]) Die Wärme wirkt lediglich durch die arbeitende Substanz und die in ihr vorkommenden Verwandlungswerthe sind allein maassgebend. Ob die Reservoire noch an andere Körper Wärme abgeben oder in ihnen selbst Wärmeübergänge vorkommen, ist ohne Belang, wie denn auch bei den Wärmemotoren nicht etwa die Temperatur des Feuers maassgebend ist, sondern diejenige der arbeitenden Substanz, z. B. des Dampfes. Der Beweis scheint mir indessen nicht so geführt werden zu können, dass man die Oberfläche des arbeitenden Systems mit unendlich vielen Wärmequellen in Berührung bringt, deren Temperatur nur um unendlich wenig von der der betreffenden Contactstelle verschieden ist. Denn es ist fraglich, ob man auf diese Weise, wo nur unendlich langsamer Wärmeaustausch statt hat, die bei einem tumultuarischen Process nöthigen, möglicherweise sehr beträchtlichen Wärmemengen zuführen, bez. entziehen kann. Für die unendlich langsam verlaufenden umkehrbaren Kreisprocesse bleibt natürlich die Geltung der betreffenden Betrachtungen bestehen. Die Rolle, welche die Wärmereservoire spielen, scheint mir überhaupt nicht so einfach zu sein, wie es nach manchen Darstellungen der Thermodynamik den Anschein hat. Wenn dieselben einen Wärmestrom von endlicher Grösse zu liefern bez. aufzunehmen haben, so werden in der Nähe der Contactstellen sich Temperaturdifferenzen herausbilden, auch wenn man unendlich grosse Reservoire verwendet, und es wird leicht der Fall eintreten, dass z. B. ein nicht zu vernachlässigender Theil der von der arbeitenden Substanz aufgenommenen Wärme dieser Contactzone entstammt, indem in dieser bei der Wärmeabgabe eine entsprechende Abkühlung eintritt. Die vom Reservoire, dessen Haupttemperatur (wenn man den Ausdruck gestattet)

1) Vgl. Clausius' Ges. Abh. 1. p. 161. Anmerkung, worin er ausführt, je nachdem man dem Wärmeelemente dQ die Temperatur der Wärmequelle oder der veränderlichen Körper beilege, seien die Wärmeübergänge von der Quelle zum Körper in der uncompensirten Verwandlung $\mathfrak{N}$ mit eingeschlossen oder nicht.

Digitized by Google

T sei, abgegebene Wärme Q ist demnach also nicht durchweg als solche von der Temperatur T anzusehen und deren Verwandlungswerth also auch nicht Q/T. Dieser Ausdruck wird auch dann, wenn vollkommene Gase unter constantem Volumen als Wärmespeicher dienen, durchaus nicht unbedingt die Entropieänderung[1]) des Reservoirs ergeben. Will man solchen Schwierigkeiten entgehen, so muss man einen Wärmebehälter nur je unendlich kurze Zeit mit dem arbeitenden Körper in Berührung bringen, oder die Contactstelle darf nur unendlich klein sein, damit jedes Reservoir nur eine unendlich kleine Wärmemenge abgiebt. Nur annähernd dürften dagegen die theoretisch geforderten Bedingungen durch starkes Umrühren bei Flüssigkeiten und Gasen zu erreichen sein. Mir scheint die Annahme von Clausius, die Temperatur des arbeitenden Körpers selbst (bez. dessen Oberfläche) einzuführen, im Gegensatze zu Hrn. Neumann's Ansicht[2]) als ein wesentlicher

1) Nach der Darstellung mancher Autoren könnte man glauben, ein Wärmeübergang zwischen zwei verschieden warmen Systemen sei ohne weiteres als Entropieänderung aufzufassen. Dem sind mit Recht M. Planck (Ueber den zweiten Haupts., München 1879. p. 38) und O. Wiedeburg (Wied. Ann. **61.** p. 722. 1897.) entgegengetreten. Nach Hrn. E. Riecke (Experimentalphysik **2.** p. 399) wäre dem Uebergang der Wärmemenge W von einem Körper der Temperatur T_1 zu einem solchen der Temperatur T_2 hypothetisch als Entropieänderung die Grösse $W/T_2 - W/T_1$ zuzuordnen. Indessen erscheint mir die Entropieänderung des Wärmeüberganges in ganz bestimmter Weise angebbar. Man muss sich dazu die Körper, zwischen denen Wärme übergeht, ausser Contact gebracht und dann in umkehrbarer Weise aus dem Anfangs- in den Endzustand übergeführt denken. Die hierbei sich ergebende Summe der Entropieänderungen entspricht dann dem stattgehabten Wärmeübergange. Wenn z. B. ein System, von der Temperatur T_1 unter constantem Drucke p an ein anderes System von der Temperatur T_2 und demselben Druck p Wärme abgiebt, wobei aus T_1 und T_2 bez. T_1' und T_2' werde, so hätte man also bei jedem der Systeme durch isentropische Volumänderung die Temperaturen T_1 und T_2 auf T_1' und T_2' zu bringen und dann isotherm die Systeme das Volum erreichen zu lassen, welches dem Drucke p entspricht. Die Summe der bei den isothermen Processen sich ergebenden Entropieänderungen stellt die gesuchte Grösse dar, und nicht ohne weiteres der Ausdruck

$$\int_{T_2}^{T_2'} dQ/T - \int_{T_1}^{T_1'} dQ/T.$$

2) C. Neumann, Ber. d. kgl. Sächs. Ges. d. Wissensch. **1.** p. 89. 1891; O. Wiedeburg, Wied. Ann. **61.** p. 719. 1897.

Digitized by Google

Fortschritt, besonders in Fällen, wo die Temperatur der Reservoirs überhaupt kaum anzugeben, so wenn man eine Substanz in einem Strome von Verbrennungsgasen, oder in Flüssigkeiten, welche infolge von Temperaturdifferenzen circuliren, erhitzt, ebenso auch da, wo die Wärme durch Strahlung zugeführt wird. *In letzterem Falle scheint mir für die thermodynamische Behandlung auch nur die Temperatur der Oberflächen- bez. Körperelemente in Betracht zu kommen, welche Wärme durch Strahlung von aussen*[1]) *empfangen bez. nach aussen abgeben.*

Auf einige weitere bemerkenswerthe Ausführungen von Clausius hoffe ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen zu können.

Berlin, den 8. December 1898.

1) Vgl. die abweichende Ansicht von Poincaré, Thermodynamik, p. 159.

(Eingegangen 10. December 1898.)

Digitized by Google

14. *Beobachtungen über Festigkeit bei homogener Deformation, angestellt von L. Januszkiewicz; von W. Voigt.*

(In erweiterter Form mitgetheilt aus den Göttinger Nachr., Heft 1. 1898).

In einer früheren Arbeit habe ich eine Methode angegeben und angewendet, um die Festigkeit in einem allgemeineren Falle homogener Deformation, als ehedem erreichbar, der Messung zu unterwerfen.[1]) Während die älteren hierher gehörigen Beobachtungen cylindrische Präparate durch alleinigen Druck oder Zug auf die Grundflächen der Cylinder zerbrachen, waren bei meinen Messungen jene Präparate neben einem Zug auf die Grundflächen noch einem gleichförmigen Druck auf die Mantelfläche ausgesetzt. Diese Untersuchungen waren in der Absicht unternommen, festzustellen, ob für das Zerbrechen eines bestimmten Körpers bei homogener Deformation die Erreichung einer Grenzspannung oder aber einer Grenzdilatation maassgebend wäre, — und wenn keines dieser beiden, von verschiedenen Autoren vertretenen Kriterien mit der Erfahrung im Einklang sein sollte, einen Hinweis darüber zu erhalten, in welcher Richtung die wirkliche Bedingung für das Zerbrechen zu suchen sei. Mehr als ein solcher Hinweis war nämlich deshalb in keinem Falle zu erwarten, weil die angestellten Beobachtungen nicht den denkbar allgemeinsten Fall einer homogenen Deformation betrafen, insofern bei ihnen jederzeit zwei der Hauptdrucke, bez. der Hauptdilatationen untereinander gleich, überdies auch stets negativ waren. Indessen scheinen Messungen über die Festigkeit bei dem allgemeinsten Fall dreier verschiedener Hauptdrucke, bez. Hauptdilatationen ausserordentlich schwierig zu sein, und darum war die Beschränkung auf den nächst einfachen und relativ leicht zu realisirenden Fall geboten.

1) W. Voigt, Wied. Ann. **53.** p. 43. 1894.

Digitized by Google

Meine Beobachtungen waren in der Weise angestellt, dass geeignet gestaltete, untereinander möglichst identische Präparate aus Steinsalz durch einseitigen Zug einmal im Luftraum, also unter Atmosphärendruck (gleich 10 g pro Quadratmillimeter), und sodann in einem mit Kohlensäuregas beschickten Recipienten unter einem allseitigen Druck von etwa 52 Atmosphären (gleich 520 g pro Quadratmillimeter) durch die messbare Spannung einer Spiralfeder zerrissen wurden. Das erhaltene Resultat lässt sich kurz dahin aussprechen, dass innerhalb der Beobachtungsfehler *bei gleichen Querschnitten der Präparate im Luftraum, wie im Recipienten die gleiche Federspannung* (im Mittel 570 g pro Quadratmillimeter) *erforderlich war, um das Zerreissen zu bewirken.*

Hiermit waren denn die oben erwähnten beiden Kriterien zugleich als gänzlich unrichtig erwiesen. Denn die longitudinale Spannung ist bei dem Zerreissen in Luft gleich $570-10=560$ g, bei dem im Recipienten gleich $570-520=50$ g pro Quadratmillimeter, und eine einfache Rechnung unter Benutzung der Elasticitätsconstanten des Steinsalzes zeigt, dass auch die Längsdilatationen in den beiden Fällen sehr verschieden sind.

Dagegen schien das erhaltene Resultat ein anderes Kriterium nahe zu legen. Denn da die Federspannung den Ueberschuss des Längszuges über den Querzug (der hier negativ war, nämlich *drückend* wirkte) darstellt, so war jedenfalls in den untersuchten beiden Fällen *die Differenz zwischen dem Zug normal und dem parallel der Zerreissungsfläche* (d. h. dem Querschnitt des Cylinders) *von gleicher Grösse.*

Ob dieses Gesetz sich allgemeiner bewährt, muss die Erfahrung lehren. Insbesondere war es nöthig, andere Substanzen als Steinsalz den analogen Beobachtungen zu unterziehen und dabei womöglich den Fall zu realisiren, dass die Präparate bereits bei einer Federspannung zerreissen, die kleiner ist, als die Wirkung des im Recipienten herrschenden Druckes gegen seine Druckflächen; hier würde dann ein cylindrischer Körper durch allseitigen *Druck*, und zwar einen grösseren auf die Mantelfläche, einen kleineren auf die Grundflächen nach einem Querschnitt zerbrochen, werden. Diese Messungen hat auf meine Anregung Hr. L. Januszkiewicz

Digitized by Google

für einige Körper durchgeführt; der Institutsmechaniker Köhler hat bei den Vorarbeiten für die Beobachtungen erfolgreiche Hülfe geleistet.

Eine für die Herstellung der Zerreissungspräparate geeignete Substanz muss in ziemlich grosser Menge und homogener Beschaffenheit zu erlangen sein und amorphe oder feinkörnige Structur besitzen; sie muss sich leicht bearbeiten lassen und darf endlich nur eine geringe Zerreissungsfestigkeit haben, wenn mit den zur Verfügung stehenden Piëzometerdrucken von rund 50 Atmosphären entscheidende Resultate zu erhalten sein sollen.

Die Substanzen, für die wir uns schliesslich entschieden, waren verschiedene Gemische aus reiner Stearin- und Palmitinsäure, bei denen sich ein Zusatz von Paraffin der Erzeugung eines feinkörnigen Productes nützlich erwies. Sie wurden bei niedriger Temperatur längere Zeit geschmolzen gehalten, um eine möglichst innige und homogene Mischung zu erhalten, und darauf zur Beseitigung aller Verunreinigungen filtrirt. Die Schmelze wurde dann in eine Form in Gestalt eines flachen länglichen Blechkästchens gegossen und ihr gleichmässiges, langsames Erstarren *von unten nach oben* dadurch bewirkt, dass die Form auf eine kühle Unterlage gestellt und mit einem heissen Metallblech zugedeckt sich selbst überlassen wurde. Durch diesen kleinen Kunstgriff gewannen wir ein recht homogenes, blasen- und störungsfreies Material, von dem gehofft werden durfte, dass es sich bei den Zerreissungsversuchen regelmässig verhalten würde.

Der Guss — ein Streifen von beiläufig 20 cm Länge, 4 cm Breite und 1 cm Dicke — wurde dann durch Schnitte normal zu seiner Längsrichtung in Prismen von ca. 1 qcm Querschnitt zerlegt und diese mit Messer und Feile roh zu Kreiscylindern umgestaltet. Diese Cylinder wurden mit ihren Enden in Messingfassungen von der nebenstehend dargestellten Gestalt befestigt und nach Beseitigung der Schrauben s_1, s_2 derart auf die Drehbank gebracht, dass die Spitzen des Futters und der Vorlage in die Mutterbohrungen der Schrauben s_1, s_2 griffen. Bei einiger Vorsicht liess sich

Digitized by Google

dann das Präparat auf jene nach der Mitte zu allmählich verjüngte Form abdrehen, die ich früher als für Festigkeitsbeobachtungen besonders geeignet bezeichnet habe. Wurden nunmehr die Schrauben s_1, s_2 wieder in die Fassungen gesetzt, so fiel die Verbindungslinie ihrer Spitzen in grosser Annäherung mit der Axe des Rotationskörpers zusammen, und wenn das Präparat mit der einen Spitze auf einer horizontalen Unterlage aufgehangen wurde, während auf die andere mittels eines geeigneten Hakens die Zugkraft ausgeübt wurde, so wirkte letztere sehr nahe axial auf das Präparat und vertheilte sich daher fast gleichförmig über seinen kleinsten Querschnitt.

Offenbar ist durch dieses Verfahren die für die Verwerthung der Messungen vorauszusetzende Homogenität der Deformation im dünnsten Theile der beobachteten Präparate so vollständig erreicht, dass Abweichungen zwischen den erhaltenen Festigkeitszahlen in ganz überwiegendem Maasse auf Unregelmässigkeiten des Materiales — Luftbläschen, Sprünge infolge beim Erstarren entstehender innerer Spannungen etc. — zurückzuführen sind. Der Apparat, welcher zur Messung der Zerreissungsfestigkeit der Präparate unter Atmosphärendruck und im Compressionsapparat diente, ist in meiner oben citirten Arbeit so genau beschrieben worden, dass es genügt hier auf jene Darstellung zu verweisen.

Es erübrigt somit nur noch die Zusammenstellung und Berechnung der von Hrn. L. Januszkiewicz erhaltenen Beobachtungsresultate. Das Gemisch, aus dem er seine Präparate herstellte, enthielt beiläufig 61,5 Proc. Stearinsäure, 22,0 Proc. Palmitinsäure und 16,5 Proc. deutsches Paraffin (Schmelzpunkt ca. 74—80°) und war gewählt, weil unter zahlreichen Probemischungen eine von nahe der vorstehenden Zusammensetzung schön feinkörnig und homogen erstarrte, auch bei vorläufigen Zerreissungsversuchen recht regelmässige Resultate lieferte. Natürlich können andere Gemische sich ebenso oder noch besser zu Festigkeitsbeobachtungen eignen.

Dies Gemisch wurde wiederholt benutzt, indem die zerrissenen Präparate theils allein, theils mit proportionalen Zusätzen der Bestandtheile wieder eingeschmolzen wurden. Die Angaben über alle Präparate, die aus einer und derselben Schmelze hergestellt und direct hintereinander beobachtet sind,

Digitized by Google

finden sich in nachstehender Tabelle in je einer Gruppe vereinigt.

In dieser Zusammenstellung beziehen sich die ersten drei Columnen auf Beobachtungen in der Atmosphäre, d. h. unter einem Druck $D = 10$, die letzten vier Columnen auf solche im Compressionsapparat, wo D zwischen 320 und 450 variirte. Bei der gewöhnlichen Temperatur im Beobachtungsraum während der winterlichen Zeit stieg der im Recipienten herrschende Sättigungsdruck der Kohlensäure nicht höher. $2R$ bezeichnet den Durchmesser des Präparates an seiner dünnsten Stelle in Millimetern, S die Grösse der Federspannung im Moment des Zerreissens, ausgedrückt in Grammen; S/Q ist also der hiervon auf ein Quadratmillimeter des Querschnittes fallende Betrag.

	$2R$	S	S/Q	$2R$	S	S/Q	D
I.	5,0	2830	144	5,1	3250	159	420
	5,1	2750	135	5,1	3130	153	420
	5,2	3000	142	5,0	3200	163	420
	5,2	2750	129	5,2	3000	141	420
	5,2	3130	147	5,1	3050	149	420
				5,0	3300	168	420
II.	5,1	3630	178	4,7	2700	156	420
	4,9	2950	156	5,0	2750	140	420
	4,8	2830	156	5,0	2750	140	420
	5,5	4000	168	5,2	3650	172	420
	5,3	3250	151	4,9	2750	146	400
	5,1	3000	147	5,2	2750	130	400
	5,4	3700	162	5,2	4250	200	380
	5,1	3550	174	5,3	3630	164	380
	5,2	3500	165	5,0	3700	188	360
III.	5,0	2750	141	5,5	2900	122	420
	5,1	2800	137	5,2	2700	127	420
	5,1	3000	147	5,1	2750	135	420
	5,1	2880	141	5,0	2500	127	390
	5,2	2800	132	5,3	3250	147	390
	5,5	2880	121	5,1	2750	135	380
				5,3	3130	142	370
				5,0	2770	142	350
IV.	5,6	3250	132	5,3	2750	125	320
	5,4	3000	131	5,3	4000	181	440
	2,5	2900	135	5,2	3250	153	450
	5,8	4000	162	5,2	3700	174	450

Digitized by Google

	$2R$	S	S/Q	$2R$	S	S/Q	D
V.	5,0	2950	151	5,0	2880	146	440
	5,2	2500	118	5,5	2750	116	440
	5,6	3130	127	5,3	2950	134	440
	5,0	2450	125	5,2	3000	141	440
	5,0	3130	159	5,2	3380	159	440
	5,0	2500	127	5,0	2000	102	440
	5,0	2750	140	5,1	2250	110	440
	5,1	3250	159	5,2	2380	112	440
				5,1	3250	159	440

Ueberblickt man diese Tabelle, so sieht man, dass von Gruppe zu Gruppe die für S/Q erhaltenen Zahlen etwas wechseln, gleich als ob die Festigkeit derselben Mischung durch wiederholtes Umschmelzen sich etwas ändere. Die Zahlen innerhalb derselben Gruppe schwanken nicht mehr, wie es bei Festigkeitsbeobachtungen erfahrungsgemäss immer eintritt; einzelne Gruppen zeigen sogar eine ungewöhnlich gute Uebereinstimmung.

Bildet man aus allen mitgetheilten Werthen von S/Q und D das Mittel, so erhält man:

$$S/Q = 145 \pm 1{,}9 \quad \text{bei} \quad D = 10,$$
$$S/Q = 146 \pm 2{,}5 \quad \text{bei} \quad D = 413.$$

Dies Resultat ist in vollständiger Uebereinstimmung mit dem von mir aus meinen Beobachtungen an Steinsalzpräparaten geschlossenen Satz: *dass bei gleichen Querschnitten der Präparate im Luftraum, wie im Compressionsapparat die gleiche Federspannung erforderlich war, um das Zerreissen zu bewirken.* Es ist jedenfalls von Interesse, dass derselbe, nachdem er an einem Krystall zuerst gefunden war, sich nun auch bei einer amorphen oder körnigen Substanz erprobt hat.

Wichtiger erscheint indessen noch, dass bei diesen Beobachtungen das Zerreissen der Präparate im Compressionsapparat durch einen allseitigen *Druck* stattgefunden hat. In der That, bezeichnet man den longitudinalen Druck mit P, den transversalen wie bisher mit D, so war im Mittel

im Luftraum $P = -135$, $D = +10$,
im Apparat $P = +267$, $D = +413$.

Digitized by Google

Durch diese Zahlen werden die älteren Kriterien des Zerreissungspunktes, die eine Grenzspannung oder eine Grenzdilatation heranziehen, womöglich noch nachdrücklicher widerlegt, als durch meine Beobachtungen. In der That: während bei jenen nach dem im Eingang Gesagten die longitudinalen Grenzspannungen, obwohl stark verschieden, in freier Luft und im Recipienten wenigstens gleiche *Vorzeichen* hatten, zeigen sie hier entgegengesetzte. Für die longitudinalen Grenzdilatationen sind allerdings zuverlässige absolute Werthe aus den vorstehenden Beebachtungen nur unter Zuziehung der Werthe der Elasticitätsconstanten der benutzten Substanz zu gewinnen, deren Bestimmung unterblieben ist. Die Ableitung ihres *Verhältnisses* erfordert hingegen nur die Kenntniss des *Verhältnisses* der beiden Elasticitätsconstanten. Letzteres ist nun bei der ganz überwiegenden Zahl aller bisher untersuchten festen Körper nicht erheblich von 3 : 1 verschieden gefunden worden, und man darf sonach erwarten, einen ungefähren Werth für das Verhältniss der Grenzdilatationen in freier Luft und im Recipienten zu erhalten, wenn man mit dieser Zahl rechnet. Das Resultat ist $28 : -12$; es ist somit sehr wahrscheinlich, dass wie die beiden Grenzspannungen, so auch die beiden Grenzdilatationen bei den beiden Versuchsreihen entgegengesetztes Vorzeichen besessen haben.

Je unhaltbarer aber die älteren Kriterien sich erweisen, um so bedeutungsvoller erscheint die Thatsache, dass bei den Messungen des Hrn. Januszkiewicz, genau wie bei den meinigen, *die Differenz zwischen den gleichsinnig gerechneten Spannungen normal und parallel zur Zerreissungsfläche eine der Substanz individuelle, für den Moment des Zerreissens charakteristische Constante ist.*

Göttingen, im April 1898.

(Eingegangen 22. October 1898.)

Digitized by Google

15. *Isolirung langwelliger Wärmestrahlen durch Quarzprismen;* *von H. Rubens und E. Aschkinass.*

Während Quarz in Schichtdicken von einigen Millimetern in dem Spectralgebiete von 4,5 μ bis jenseits 24,4 μ alle Wärmestrahlen absorbirt, werden, wie wir kürzlich gezeigt haben[1]), die Reststrahlen von Steinsalz ($\lambda = 51{,}2\,\mu$) und Sylvin ($\lambda = 61{,}1\,\mu$) wieder in erheblichem Maasse von jener Substanz hindurchgelassen. Es ergab sich u. a., dass durch eine 0,5 mm dicke Quarzplatte 61 Proc. von den Reststrahlen des Steinsalzes und 77 Proc. von denen des Sylvins hindurchgehen. Es wurden damals ferner aus der Intensität der von einer Quarzfläche reflectirten Strahlung unter Anwendung der Fresnel'schen Formel die Brechungsexponenten (n) berechnet, welche dieser Körper für jene beiden Strahlengattungen besitzt. Die hierbei erhaltenen Werthe waren $n = 2{,}46$ für $\lambda = 51{,}2\,\mu$ und $n = 2{,}12$ für $\lambda = 61{,}1\,\mu$.

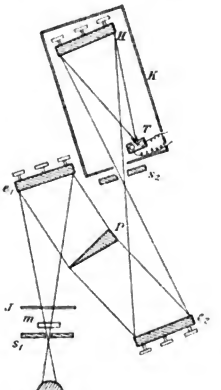


Fig. 1.

Man ersieht hieraus, dass diese Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge ausserordentlich viel stärker gebrochen werden, als die sichtbaren und selbst als die gewöhnlichen ultravioletten Strahlen, soweit diese letzteren von Quarz nicht absorbirt werden, und man besitzt daher in der Anwendung spitzwinkeliger Quarzprismen ein einfaches Mittel, diese langwellige Strahlung aus der Gesammtemission einer Energiequelle auszusondern.

1) H. Rubens u. E. Aschkinass, Wied. Ann. **65**. p. 241. 1898.

Digitized by Google

Wir benutzten hierbei die folgende Versuchsanordnung. Auf dem Tischchen unseres Spiegelspectrometers s_1 e_1 e_2 s_2 (vgl. Fig. 1) befand sich das spitzwinkelige Quarzprisma P. Die Spalte s_1 und s_2 waren 4 cm hoch und 1 cm breit, die Hohlspiegel e_1 und e_2 hatten 6 cm Oeffnung und 30 cm Brennweite. Wie bei unseren früheren Versuchen befand sich die Lichtquelle A (Auerbrenner mit abgenommenem Zugglas) unmittelbar vor dem Spalt s_1 des drehbaren Armes s_1 e_1. Die Thermosäule T empfing die aus dem feststehenden Spalt s_2 austretenden Strahlen durch Vermittelung des Hohlspiegels H (12 cm Oeffnung und 15 cm Brennweite) und war durch den Kasten K gegen äussere Wärmeeinflüsse geschützt. Im Strahlengang befand sich ferner ein aufziehbarer Klappschirm J und eine Vorrichtung m, um eine 4 mm dicke, planparallele Steinsalzplatte in den Strahlengang einzuschalten.

Durchsucht man mit einer solchen Spectralanordnung den zwischen den Brechungsexponenten 1,8 und 3,0 gelegenen Theil des Spectrums, so ergeben sich an allen Stellen erhebliche Ausschläge, deren Betrag indessen zum weitaus grössten Theil von diffuser kurzwelliger Strahlung herrührt. Es lässt sich dies ohne weiteres durch Einschaltung der 4 mm dicken Steinsalzplatte in den Strahlengang beweisen. Dieselbe lässt an den meisten Stellen des bezeichneten Spectralgebietes die beobachtete Intensität bis auf einen geringen, von der Reflexion herrührenden Bruchtheil, welcher 8 Proc. beträgt, hindurch. An solchen Punkten sind also Strahlen von grosser Wellenlänge, welche die eingeschaltete Steinsalzplatte vollkommen absorbiren müsste, nicht vorhanden. Nur an einigen Stellen des Spectrums beobachtet man eine erhebliche Absorption der Energie durch die Steinsalzplatte, durch deren Messung die Quantität der gesuchten langwelligen Strahlung angezeigt wird.[1])

1) Jenseits 51,2 μ muss das Absorptionsvermögen von Steinsalz allerdings wieder geringer werden. Indessen kann eine merkliche Durchlässigkeit dieser Substanz in der benutzten Schichtdicke erst bei sehr viel grösseren Wellenlängen eintreten. Aus den weiteren Darlegungen wird aber zu ersehen sein, dass Strahlen solcher Spectralgebiete eine zu geringe Intensität besitzen, als dass ihre Existenz in der Emission unserer Energiequelle mit den angewandten Beobachtungsmitteln noch wahrzu-

Digitized by Google

Die folgende Tabelle enthält eine solche Versuchsreihe, welche mit einem Quarzprisma von $\varphi = 6^0\,2'$ brechendem Winkel, 6 cm Höhe und 6 cm Breite angestellt wurde. Die Wiedergabe der Beobachtungen ist auf dasjenige Gebiet beschränkt, in welchem merkliche Absorption der Steinsalzplatte constatirt wurde.

Minimalablenkung α	J_1 Directe Strahlung	J_2 Strahlung durch Steinsalz	$J = J_1 - \frac{J_2}{0{,}92}$ Absorbirte Strahlung mit Berücksichtigung von 8% Reflexionsverlust.
5° 26′	160	148	− 1
5 56	172	147	+ 12
6 26	174,5	135,5	+ 27
6 56	170	121,1	+ 38,5
7 26	155,5	112,3	+ 33,5
7 56	129,5	101,8	+ 19
8 26	103	85,5	+ 10
8 56	89,5	78	+ 4,5
9 26	85	76,5	+ 2

Eine graphische Darstellung der Grösse

$$J = J_1 - \frac{J_2}{0{,}92}$$

als Function von α findet sich in Fig. 2. Die Curve zeigt bei $\alpha = 7^0 6'$ ein deutlich ausgeprägtes Maximum und nach beiden Seiten hiervon einen unsymmetrischen Abfall, derart, dass sie nach der Seite der kleinen α schneller absinkt als nach der Seite der grossen. Diese Asymmetrie ist bedingt durch die spectrale Vertheilung der Absorption und Dispersion im Quarz

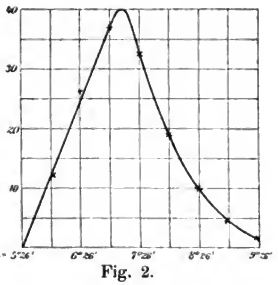


Fig. 2.

nehmen wäre. Wir sind daher völlig berechtigt, bei unseren Versuchen die von Steinsalz zurückgehaltenen Energiemengen abzüglich der Reflexion diffuser Strahlung den gesuchten Strahlungsintensitäten gleich zu setzen.

Digitized by Google

und durch die Abnahme der Intensität der ausgesandten Strahlen mit wachsender Wellenlänge. Aus $\alpha = 7^0 6'$ und $\varphi = 6^0 2'$ berechnet sich der Brechungsexponent des Intensitätsmaximums: $n = 2{,}18$.

Mit Hülfe eines zweiten Quarzprismas von $10^0 9'$ brechendem Winkel und nur wenig kleineren Dimensionen haben wir eine zweite gleichartige Versuchsreihe angestellt. Das Absorptionsgebiet der Steinsalzplatte beschränkte sich hierbei auf die Minimalablenkungen $\alpha = 10^0$ bis $\alpha = 13{,}5^0$. Das Maximum fand sich bei $\alpha = 12^0 16'$. Es entspricht dies einem Brechungsexponenten $n = 2{,}19$.

Auf eine einfachere, wenn auch nicht ganz so correcte Weise erhält man eine der Fig. 2 entsprechende Versuchsreihe, wenn man die Steinsalzplatte direct an Stelle des Klappschirmes einführt. Die beim Aufziehen dieses Steinsalzschirmes sich ergebenden Ausschläge entsprechen den Intensitäten $J_1 - J_2$, sind also von J nur wenig verschieden.

Wir haben ferner, um volle Sicherheit darüber zu erlangen, dass die beobachteten, von Steinsalz absorbirten Strahlen dem Gebiete langer Wellen angehören, die Messung der Wellenlänge jener Strahlung mit Hülfe unseres bei früheren Untersuchungen benutzten Beugungsgitters vorgenommen. Es wurden zu diesem Zweck, wie üblich, zwei Spiegelspectrometer verwendet, von denen das erste das Quarzprisma, das zweite das Beugungsgitter enthielt. Bei Benutzung des Prismas I ($\varphi = 6^0 2'$) wurde der drehbare Arm des Prismenspectrometers dauernd auf $\alpha = 7^0 6'$, bei Anwendung des Prismas II ($\varphi = 10^0 9'$) permanent auf $\alpha = 12^0 16'$ eingestellt und durch allmähliche Drehung des beweglichen Armes des zweiten Spectrometers die Lage des Hauptbildes und der Beugungsbilder erster Ordnung im Gitterspectrum aufgesucht. Die sich hieraus ergebende Wellenlänge des Maximums betrug stets nahezu $56\,\mu$.

Man ersieht hieraus, dass die beobachteten Wärmestrahlen ihrer Wellenlänge nach zwischen den Reststrahlen des Steinsalzes und denen des Sylvins ziemlich genau in der Mitte liegen. Von dieser Thatsache können wir uns auch noch in anderer Weise leicht überzeugen: das Reflexionsvermögen einer polirten Steinsalzfläche für die Reststrahlen des Steinsalzes beträgt 81,5 Proc., für die Reststrahlen des Sylvins

Digitized by Google

52,6 Proc.[1]) Für die hier untersuchte Strahlung haben wir nun ebenfalls das Reflexionsvermögen einer Steinsalzfläche geprüft und dabei den Werth 64 Proc. erhalten.

Durch doppelte spectrale Zerlegung mit Hülfe zweier Spiegelspectrometer und der Quarzprismen I und II gelang es uns ohne Schwierigkeit die untersuchte langwellige Strahlung von der darübergelagerten diffusen Energie völlig zu trennen und rein darzustellen. Die so erhaltene Strahlung zeigte hinsichtlich ihrer Absorption in einer Reihe untersuchter Substanzen qualitativ dieselben Eigenschaften wie die Reststrahlen von Steinsalz und Sylvin, lieferte also nach dieser Richtung hin nichts Neues.

Es erschien uns schliesslich von Interesse, die für die Wellenlängen 51,2 μ, 56 μ, 61,1 μ erhaltenen Brechungsexponenten mit denjenigen Werthen zu vergleichen, welche die Ketteler-Helmholtz'sche Dispersionsformel hierfür erwarten lässt. Auf Grund der Dispersionsbeobachtungen für Quarz im ultravioletten, sichtbaren und ersten ultrarothen Spectrum ($\lambda = 0{,}1998\ \mu$ bis $\lambda = 4{,}20\ \mu$) und unter Berücksichtigung der beiden bei $\lambda_2 = 8{,}85\ \mu$[2]) und $\lambda_3 = 20{,}75\ \mu$ beobachteten Streifen metallischer Absorption hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. E. F. Nichols[3]) früher für die Gleichung

$$n^2 = b^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{M_2}{\lambda_2^2 - \lambda^2} - \frac{M_3}{\lambda_3^2 - \lambda^2}$$

die fünf Constanten ausgerechnet:

$$b^2 = 4{,}57877, \qquad M_1 = \ \ 0{,}010654,$$
$$\lambda_1^2 = 0{,}010627, \qquad M_2 = \ 44{,}224,$$
$$M_3 = 713{,}55.$$

Hieraus ergeben sich für die drei genannten Wellenlängen die folgenden Brechungsexponenten n:

λ	$n_{\text{beob.}}$	$n_{\text{ber.}}$
51,2 μ	2,46	2,22
56,0	2,18	2,20
61,1	2,12	2,19

1) H. Rubens u. E. Aschkinass, l. c.

2) Die Wellenlänge $\lambda_2 = 8{,}85\ \mu$ entspricht streng genommen dem Schwerpunkt der beiden dicht benachbarten Streifen bei $\lambda = 8{,}50\ \mu$ und $\lambda = 9{,}02\ \mu$.

3) H. Rubens u. E. F. Nichols, Wied. Ann. **60.** p. 418. 1897.

Digitized by Google

Die Uebereinstimmung ist besonders für den zu der Wellenlänge $\lambda = 56\ \mu$ gehörenden Brechungsindex eine recht gute, welcher im Gegensatz zu den beiden anderen nach einer directen und ziemlich genauen Methode bestimmt ist. Man erkennt hieraus, dass der Brechungsindex für unendlich lange Wellen, welcher sich nach der vorstehenden Formel zu **2,14** ergiebt und mit der Wurzel aus der experimentell ermittelten Dielektricitätsconstanten des Quarzes genau übereinstimmt, sich von den hier beobachteten Brechungsexponenten nur noch wenig unterscheidet.

Man erhält infolge des asymptotischen Verlaufes der Dispersionscurve die gesammte Strahlungsenergie, welche in den jenseits dieser Wellenlängen gelegenen Spectralgebieten noch vorhanden ist, an derselben Stelle des Spectrums vereinigt. Man könnte hiernach vermuthen, dass es ohne grosse Schwierigkeiten gelingen müsste, durch Ausblendung dieses Energierestes und Zerlegung desselben mittels des Beugungsgitters die bisher erreichte Grenze der Wellenlängen erheblich zu überschreiten. Unsere diesbezüglichen Bemühungen haben indessen zu keinem positiven Ergebniss geführt.

Wir versuchten auch mittels eines spitzwinkeligen Flussspathprismas in derselben Weise wie durch Quarz einen Spectralbereich grosser Wellenlänge zu isoliren, da nach unseren früheren Erfahrungen auch Flussspath für Wellen von 50 und 60 μ wieder anfängt — wenn auch in geringerem Maasse als Quarz — etwas durchlässig zu werden. Es ergab sich jedoch in diesem Falle nicht das gewünschte Resultat. Ebensowenig führte die Anwendung eines Glasprismas (von 6°) zum Ziele.

Wir vermutheten zunächst, dass die Absorption der Strahlen durch den in der Zimmerluft vorhandenen Wasserdampf uns bei Benutzung eines Quarzprismas an der Auffindung noch längerer Wellen verhinderte. Wir umgaben daher die ganze zur Reindarstellung der Strahlen mittels doppelter spectraler Zerlegung dienende Versuchsanordnung mit Ausnahme der Wärmequelle A mit einem dichtschliessenden Kasten, in welchem ein Quarzfenster angebracht war, um den Strahlen des Auerbrenners Einlass zu gewähren. Im Innern des Kastens befanden sich ausser den oben genannten Instrumenten vier grosse flache Schalen mit concentrirter Schwefelsäure. Wir konnten

Digitized by Google

jedoch eine wesentliche Zunahme der Ausschläge selbst nach mehrtägiger Einwirkung der Schwefelsäure nicht constatiren.

Ausser dem Wasserdampf der Atmosphäre konnten nur die beiden Quarzprismen als absorbirende Körper in Betracht kommen. Es war indessen nach den mit den Reststrahlen von Steinsalz und Sylvin gemachten Erfahrungen eher zu erwarten, dass Quarz die längeren Wellen dieses Spectralgebietes besser hindurchlassen würde als die kürzeren. Um diese Ansicht zu prüfen, schalteten wir eine ca. 5 mm dicke Quarzplatte in den Strahlengang und beobachteten dann ausser einer erheblichen Abnahme der Strahlungsintensität, dass das Energiemaximum in den Beugungsbildern um etwa 3 μ nach der Seite der grösseren Wellen verschoben war.

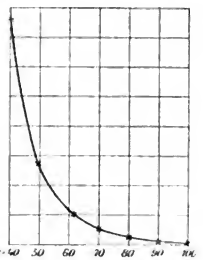


Fig. 3.

Wir glauben daher, dass der Grund für die Schwierigkeit, die bereits erreichte Grenze der Wellenlängen wesentlich zu überschreiten, hauptsächlich in dem raschen Abfall der Strahlungsenergie mit zunehmender Wellenlänge zu suchen ist, welchen die Emission des schwarzen Körpers auch in diesen Spectralgebieten aufweist. Veranschlagt man die Temperatur des Glühkörpers im Auerbrenner, von welchem der bei weitem grösste Theil dieser Strahlen ausgeht, auf $\vartheta = 2000^0$ absolut, und legt man ihm die Eigenschaften eines „schwarzen" Körpers bei, so erhält man nach dem Wien'schen Gesetz für das Spectralgebiet zwischen $\lambda = 40$ und $\lambda = 100\,\mu$ die in Fig. 3 angedeutete Energievertheilung. [1]) Man ersieht hieraus, dass

1) Bei dieser Berechnung wurde die Constante C_2 der Wien'schen Formel

$$\Phi = \frac{C_1}{\lambda^5}\, e^{-\frac{C_2}{\lambda\,\vartheta}}$$

gemäss den Beobachtungen des Hrn. Paschen und neueren Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gleich 15000 gesetzt. Das Energiemaximum liegt daher für die gewählte Temperatur $\vartheta = 2000$ bei 1,5 μ. Die Ordinate (Φ) dieses Maximums ist 800000 mal so gross als diejenige bei 60 μ.

Digitized by Google

die Strahlung bei $\lambda = 60\ \mu$ 2,5 mal und bei $\lambda = 80\ \mu$ 10 mal geringer ist als diejenige bei $50\ \mu$. Integrirt man die Wien'sche Formel zwischen den Wellenlängen 50 und 60, 60 und 100, 100 und 1000 μ, so erhält man die folgenden relativen Beträge der zwischen diesen Grenzen gelegenen Strahlungsintensitäten S:

$$\begin{aligned} \text{von } \lambda = 50\,\mu \text{ bis } \lambda = 60\,\mu &: S = 4{,}7 \\ \text{„ } \lambda = 60 \text{ „ } \lambda = 100 &: S = 3{,}3 \\ \text{„ } \lambda = 100 \text{ „ } \lambda = 1000 &: S = 1. \end{aligned}$$

Die Intensität des zwischen den Wellenlängen 50 und $60\,\mu$ liegenden Spectralgebietes ist demnach grösser als die gesammte Energie des jenseits $\lambda = 60\ \mu$ gelegenen Spectrums. Dabei beträgt die Intensität zwischen 50 und 60 μ selbst nur noch $^1/_{100\,000}$ der Gesammtemission ($\lambda = 0$ bis $\lambda = \infty$) des „schwarzen" Körpers.

Unter diesen Verhältnissen scheint ein weiteres Vordringen zu grösseren Wellenlängen mit den bisher angewandten Mitteln überaus schwierig zu sein.

Charlottenburg, Physik. Instit. der Techn. Hochsch.,
November 1898.

(Eingegangen 3. December 1898.)

Digitized by Google

16. *Ueber die Bestimmung von Capillarconstanten an erstarrten Tropfen; von A. Gradenwitz.*

Vorliegende kleine Untersuchung wurde auf Veranlassung von Hrn. Prof. Heydweiller ausgeführt. Es handelte sich zunächst um eine Prüfung der Quincke'schen Methode[1]), Capillarconstanten aus der Höhe erstarrter Tropfen zu bestimmen, sodann um einen Versuch, für die Capillarconstante des Silbers, von der bisher nur sehr unsichere Angaben vorliegen, einen besseren Werth zu finden. Grössere Genauigkeit als etwa einige Hundertstel war hierbei von vornherein nicht zu erwarten, da von den beiden sich darbietenden Methoden die eine — Messung des Krümmungsradius an der Kuppe — infolge der Unebenheiten der Oberfläche leider versagte, und ich mich auf die viel unsicherere Messung der Tropfenhöhe angewiesen sah.

Bei derartigen Messungen wird die stillschweigende Voraussetzung gemacht, dass die Tropfen beim Erstarren keine merklichen Deformationen erleiden; dies ist jedoch von vornherein unwahrscheinlich, da die Erstarrung ja weder in allen Punkten der Masse gleichzeitig noch etwa vom Mittelpunkt des Tropfens aus vor sich geht. Aus diesem Grunde schien es zweckmässig, die Methode zunächst auf Stoffe von bekannter Capillarconstante anzuwenden. Ausserdem war auch eine von Hrn. Heydweiller berechnete Tabelle[2]) zur Bestimmung der Capillarconstanten aus der Höhe verschieden grosser Tropfen einer ausgedehnteren experimentellen Prüfung zu unterziehen, als die bisherigen Messungen gestatteten.

Die ersten Untersuchungen zu letzterem Zwecke wurden an Quecksilber angestellt. Da es sich nicht um eine Neubestimmung der Capillarconstanten desselben handelte, wurde auf die Reinigung nicht die äusserste Sorgfalt verwandt. Das benutzte Hg war im Vacuum destillirt, mit Alkohol und Wasser

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **138.** p. 141. 1869.
2) A. Heydweiller, Wied. Ann. **65.** p. 314. 1898.

Digitized by Google

ausgewaschen und getrocknet, mag aber noch Verunreinigungen enthalten haben, die den vielleicht etwas kleinen Werth der specifischen Cohäsion bedingen; letzterer stimmt übrigens mit Hrn. Stöckle's „Endwerth“[1]) gut überein.

Die Ausmessung der Tropfen geschah zunächst mit Hülfe des Kathetometers; da jedoch infolge erheblicher Constructionsfehler des besten zur Verfügung stehenden Instrumentes diese Bestimmungen sehr zeitraubend und dabei wenig genau waren, wurde ein anderer Weg eingeschlagen.

Die Tropfen wurden in parallelem Lichte vermittelst eines guten Voigtländer'schen Objectives vergrössert auf durchscheinendes Coordinatenpapier projicirt und die Lage dreier Punkte, der Kuppe und der beiden Bäuche, notirt, woraus sich Höhe und grösster Durchmesser ergaben. Die scharfe Einstellung des Bildes wurde vermittelst einer einfachen Vorrichtung mit aller wünschenswerthen Sicherheit bewirkt und die Vergrösserung mit Hülfe einer feinen, an die Stelle der Tropfen gebrachten Millimeterscala auf Glas bestimmt. Die Ablesungsfehler mögen, namentlich für die nicht leicht zu fixirenden Tropfenbäuche, 0,1—0,2 mm betragen haben; da aber die Vergrösserung mehr als 5,4 betrug, so reduciren sich die Fehler in der Tropfenhöhe auf einige Hundertstel Millimeter. Die dadurch bedingten Fehler in a (der Quadratwurzel aus der specifischen Cohäsion) können, namentlich bei kleineren Tropfen, 0,1 mm übersteigen.

Die übrigens nicht sehr erheblichen Theilfehler des Millimeterpapiers wurden bestimmt und mittels einer Correctionstabelle eliminirt.

In den folgenden Tabellen (vgl. p. 469 u. 470) bezeichnet r den grössten Radius, h die Höhe der Kuppe über dessen Ebene, a die Quadratwurzel der specifischen Cohäsion, alle in Millimetern. Tab. 1a giebt die durch Projection, Tab. 1b die mit dem Kathetometer gewonnenen Beobachtungsresultate für Hg. Die mitgetheilten Werthe sind hier, wie in den folgenden Tabellen, Mittelwerthe aus je drei Einzelmessungen.

Obwohl die Abweichungen des berechneten a vom Mittelwerth nicht unbeträchtlich sind, zeigen sie doch keinerlei Gang.

1) J. Stöckle, Wied. Ann. 66. p. 499. 1898.

Digitized by Google

lassen sich auf Beobachtungsfehler zurückführen, und bei den beträchtlichen Aenderungen von h (im Verhältniss 1,5 : 1) darf man die Constanz von a als befriedigende Bestätigung für die Richtigkeit der Berechnung ansehen, zumal Hg in Hinsicht der Oberflächenspannung besonders empfindlich und schwierig zu behandeln zu sein scheint. Die Beobachtung Hrn. Sieg's[1]),

Tabelle 1a.

Quecksilber bei 15° (durch Projection).

r	h	$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	a
2,28	1,80	0,789	1,468	2,64
2,45	1,82	0,743	1,336	2,43
2,50	1,90	0,760	1,380	2,62
2,75	2,14	0,729	1,303	2,61
2,78	2,00	0,709	1,259	2,47
3,05	1,97	0,688	1,215	2,54
3,15	2,16	0,678	1,198	2,55
3,18	2,14	0,672	1,187	2,54
3,33	2,20	0,661	1,170	2,57
3,43	2,19	0,639	1,138	2,51
3,78	2,30	0,608	1,100	2,53
3,99	2,33	0,584	1,074	2,50
4,39	2,42	0,551	1,043	2,53
4,53	2,48	0,549	1,041	2,59
4,67	2,48	0,532	1,026	2,54
5,13	2,57	0,500	1,001	2,57
5,32	2,56	0,481	0,989	2,54
5,50	2,68	0,487	0,993	2,66
5,63	2,63	0,468	0,981	2,59
5,66	2,60	0,460	0,977	2,55
6,15	2,64	0,430	0,963	2,54
6,82	2,98	0,394	0,949	*2,55[2])
7,43	2,72	0,365	0,941	*2,55
7,51	2,64	0,351	0,938	*2,47
7,52	2,74	0,362	0,940	*2,56
			Mittel	2,55

1) Sieg, Dissertation, Berlin 1887.

2) Die mit Stern versehenen Beobachtungen sind bei 20° gemacht worden.

Digitized by Google

Tabelle 1b.

Quecksilber bei 15° (mit Kathetometer).

r	h	$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	a
8,75	2,79	0,319	0,933	2,60
10,00	2,73	0,273	0,930	2,54
10,52	2,77	0,263	0,930	2,58
11,15	2,77	0,248	0,931	2,58
11,98	2,74	0,229	0,933	2,56
12,80	2,73	0,213	0,936	2,56
13,30	2,74	0,206	0,938	2,58
			Mittel	2,57

dass die durch die Reibung der Tropfen an ihrer Unterlage hervorgerufene Elektrisirung die specifische Cohäsion um 4 bis 5 Proc. verkleinere, fand ich nicht bestätigt.

Ein geeigneteres Material als Quecksilber ist Wasser. Ich führte daher eine weitere Reihe von Messungen (Tab. 2) an

Tabelle 2.

Wasser bei 18°.

r	h	$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	a
2,30	2,02	0,878	1,918	3,88
2,75	2,31	0,840	1,708	3,94
3,17	2,57	0,809	1,543	3,95
3,58	2,74	0,765	1,316	3,82
3,92	2,91	0,742	1,334	3,88
4,59	3,14	0,684	1,203	3,81
4,66	3,18	0,684	1,208	3,84
4,89	3,32	0,677	1,196	3,97
5,31	3,34	0,629	1,125	3,76
5,29	3,42	0,646	1,147	3,92
5,87	3,49	0,596	1,087	3,80
6,92	3,79	0,547	1,040	3,94
8,91	4,04	0,453	0,974	3,93
9,31	4,09	0,439	0,967	3,95
9,17	4,00	0,437	0,966	3,86
			Mittel	3,88

Digitized by Google

Tropfen destillirten Wassers aus. Als Unterlage benutzte ich eine schwach concave paraffinirte Glaslinse. Tab. 2 zeigt eine bessere Uebereinstimmung der a-Werthe und ihr Mittel stimmt auf $^1/_2$ Proc. mit den besten neueren anderweitigen Bestimmungen jener Grösse. Eine bessere Uebereinstimmung ist nach der Genauigkeit der Beobachtungen nicht zu erwarten.

Nachdem so die Brauchbarkeit sowohl der Heydweiller'schen Tabellen als der Beobachtungsmethode erwiesen war, brachte ich Wassertropfen zum Erstarren, indem ich ihre Unterlage auf eine Kältemischung setzte. Es zeigte sich nun, dass sämmtliche Tropfen nach der Mitte zu aufgetrieben wurden und so an Stelle einer Kuppe eine Erhebung entstand. Die Figur giebt einige solche deformirte Tropfenprofile zugleich

mit den normalen Profilen, die nach dem Aufthauen der Tropfen auf dem Projectionsschirme erschienen.

Entgegengesetztes Verhalten zeigt das Zinn. Versuche, oxydfreie Tropfen in einer Kohlensäureatmosphäre zu erzielen, schlugen fehl. Besser gelang dies durch Ausgiessen des beträchtlich über den Schmelzpunkt erwärmten Metalles aus seiner Oxydrinde heraus. Um auch bei kleineren Tropfen die Oxydrinde zurückzuhalten, goss ich das Metall durch ein Drahtnetz hindurch. Es zeigte sich, dass die Tropfenkuppen eine Einsenkung erfuhren, die im allgemeinen mit der Grösse des Tropfens, also dem Verhältniss von Masse zu Oberfläche, zunimmt. Tab. 3 zeigt dieses Verhalten. Mit Ausnahme des ersten sind die erhaltenen Werthe von a ohne Zweifel beträchtlich zu klein. Nach Hrn. Siedentopf[1]) wäre für Zinn $a = 4{,}34$ bei 226^0.

1) H. Siedentopf, Wied. Ann. **61.** p. 238. 1897.

Digitized by Google

Tabelle 3.
Zinn.

r	h	$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	a
2,84	2,53	0,889	1,959	5,04
4,07	2,79	0,685	1,216	3,36
4,51	2,66	0,590	1,030	2,89
7,00	3,80	0,542	1,035	3,94
7,20	2,66	0,370	0,942	2,51
7,33	3,36	0,459	0,977	3,29
7,62	2,80	0,368	0,942	2,65
8,02	2,95	0,368	0,942	2,78
8,05	3,04	0,379	0,945	2,88
9,21	3,34	0,363	0,941	3,13

Hieraus ergiebt sich, dass beim Erstarren der Tropfen im allgemeinen erhebliche Deformationen auftreten, die bei Körpern mit Erstarrungsdilatation die Kuppe auftreiben, bei solchen mit Erstarrungscontraction dieselbe einziehen.

Weitere Versuche mit Wismuth gelangen nicht, da die Tropfen nicht oxydfrei zu erhalten waren. Ebensowenig glückten Versuche, Wassertropfen durch möglichst gleichmässige Abkühlung von allen Seiten vor der Deformation beim Erstarren zu bewahren. Ich führte die Tropfen zu diesem Zweck in auf der Innenseite paraffinirte, an Glasröhren angeblasene Kugeln ein und konnte so die Erstarrung im Inneren einer Kältemischung vornehmen. Aber auch so gelang es mir nur einmal, die Deformation zu verhindern.

Ein etwas anderes Verhalten zeigt Silber, das trotz seiner Erstarrungscontraction mit wachsender Tropfengrösse zunehmende Werthe von a ergiebt, wie schon Hrn. Quincke's[1]) Versuche zeigen, mit denen die in Tab. 4 enthaltenen in leidlicher Uebereinstimmung sind. Die Ursache ist wohl in der starken Gasabsorption des geschmolzenen Silbers und der dadurch bedingten, den Einfluss der Erstarrungscontraction übertreffenden, Deformation zu suchen. Bei mehreren Tropfen wurde das specifische Gewicht bestimmt, und die mit nur einer

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **138**. p. 141. 1869.

Digitized by Google

Ausnahme sehr niedrigen Werthe desselben liefern eine Stütze für diese Annahme.[1])

Tabelle 4.
Silber.

r	h	$\frac{h}{r}$	$\frac{a}{h}$	a	Specifisches Gewicht
1,85	1,60	0,865	1,828	2,92	
2,38	2,07	0,868	1,848	3,82	
2,82	2,26	0,803	1,518	3,44	10,00
3,11	2,44	0,782	1,445	3,53	10,03
4,69	3,18	0,679	1,199	3,81	
5,46	3,42	0,626	1,121	3,83	
5,74	3,50	0,609	1,100	3,85	
6,07	3,54	0,584	1,074	3,80	10,02
7,25	3,89	0,537	1,028	4,03	10,15
7,58	3,94	0,520	1,016	3,99	
8,60	3,91	0,455	0,975	3,81	10,59

Aus den vorstehenden Messungen folgt, dass erstarrte Tropfen nur mit Vorsicht zur Bestimmung von Capillarconstanten zu verwenden sind und in jedem Falle der Nachweis zu führen ist, dass erhebliche Deformationen nicht stattgefunden haben. Ein Kriterium hierfür bietet die Uebereinstimmung der nach verschiedenen Methoden (Höhe *und* Krümmungsradius neben dem Durchmesser) aus denselben Tropfen erhaltenen Resultate, oder die Uebereinstimmung der an Tropfen verschiedener Grösse erhaltenen Werthe von a. Aus so unregelmässigen Tropfen, wie die von Hrn. Herzfeld[2]) hergestellten, einen Schluss auf ihre Capillarconstante zu ziehen, erscheint kaum zulässig.

Meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Heydweiller, sage ich meinen aufrichtigsten Dank für seine überaus liebenswürdige Unterstützung bei dieser Untersuchung.

Breslau, Physikalisches Institut, December 1898.

1) Das zu den Versuchen benutzte chemisch reine Silber verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Höhnel, Assistenten am hiesigen pharmaceutischen Institut.

2) R. Herzfeld, Wied. Ann. **62**. p. 450. 1897.

(Eingegangen 29. December 1898.)

Digitized by Google

17. *Kinetische Theorie der Drehung der Polarisationsebene; von J. Beckenkamp.*[1])

Mallard und Sohncke nehmen zur Erklärung des Drehungsvermögens beim Quarz eine Structur an, bei welcher eine grosse Zahl sehr dünner Blättchen von monoklinem oder triklinem Charakter nach Art des Reusch'schen Glimmersatzes aufgeschichtet sind. Diese rein statischen, d. h. nur auf die Anordnung der Elemente fussenden Theorien, liefern in der That für die in ein solches Packet senkrecht ein- und austretenden Lichtstrahlen dieselben Beziehungen, wie sie für die in eine basische Quarzplatte ein- und austretenden Strahlen beobachtet werden.

Die optisch activen Krystalle des regulären Systems haben bekanntlich die Eigenschaft, dass gleich dicke Platten unabhängig von ihrer Orientirung die Polarisationsebene des gleichen homogenen Lichtes um den gleichen Betrag drehen. Es ist bisher aber nicht gelungen, diese Thatsache mit den beiden erwähnten Theorien in Einklang zu bringen.

In einer früheren Mittheilung habe ich darauf hingewiesen[2]), dass die pyroelektrischen Erscheinungen des Baryts und des Aragonits sich mechanisch veranschaulichen lassen, wenn man annimmt, dass infolge der Wärmebewegung der Atome drei aufeinander senkrechte Kreisströme des Aethers[3]) das Molecül umfliessen, und dass an allen Stellen, an welchen eine Aenderung in den Verhältnissen der Strombahn liegt, ein übernormaler oder ein unternormaler Aetherdruck auftrete.

Die eben angeführte Schwierigkeit der statischen Theorie führt zu der Frage, ob diese Molecularströme, deren Brauchbarkeit zur Veranschaulichung der Erscheinungen der Krystallphysik

1) Die krystallographischen Verhältnisse mehr berücksichtigende Abhandlungen über diesen Gegenstand finden sich in der Zeitschr. f. Krystallographie **30.** p. 55 u. 321. 1898.

2) J. Beckenkamp, Wied. Ann. **61.** p. 603. 1897.

3) Ueber die Art dieser Ströme vgl. Zeitschr. f. Krystallographie **30.** p. 55. 1898.

Digitized by Google

ich schon wiederholt[1]) untersucht habe, nicht auch bei der Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in Betracht zu ziehen seien.

Die Kieselsäure SiO_2 kommt bekanntlich als Tridymit in rhombischer Form vor und bildet Sechslinge, welche, als ganzes betrachtet, einem hexagonalen Krystall äusserst nahe kommen. Schreiben wir dem rhombischen Tridymit dieselben Molecularströme zu, wie den gleichfalls rhombischen Mineralien Aragonit und Baryt, so ist die Structur eines Tridymitsechslings

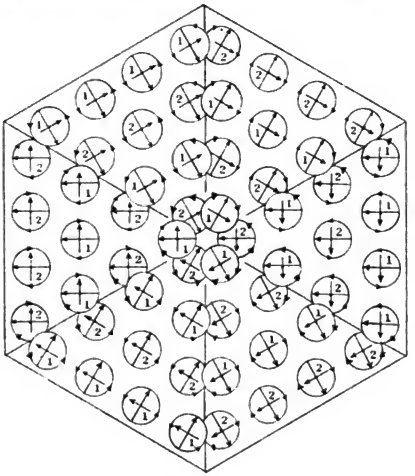


Fig. 1.

durch Fig. 1 dargestellt. Die einzelnen Kreise stellen hierbei das einfache Krystallmolecül dar, die Pfeile die Richtung der Molecularströme und die hinzugefügten Ziffern verschiedene horizontale Ebenen. Im Centrum stossen sechs Molecüle zusammen, die untereinander infolge der gegenseitigen Anziehung einen engeren Verband bilden müssen, und es ist auffallend, dass diese Gruppe, gewissermaassen einen Kern bildend, genau die Symmetrieverhältnisse des Quarzes besitzt. Nun nimmt der Tridymit bei 130° C. ebenfalls hexagonale Structur an, die sich aber von der des Quarzes durch den Mangel des

1) Vgl. Zeitschr. f. Krystallographie **14.** p. 382. 1888 und **28.** p. 102. 1897.

Digitized by Google

optischen Drehungsvermögens unterscheidet. Es ist recht interessant, dass jene Molecülgruppe sich auf zwei verschiedene Weisen so in eine Ebene anordnen lässt, dass jedesmal die Symmetrie des Quarzes erhalten bleibt; es erhebt sich daher die Frage, ob nun auch die eine Anordnung optische Activität, entsprechend der Structur des Quarzes, die andere Inactivität, entsprechend der Structur des Tridymits bei höherer Temperatur, erwarten lässt. Die eine Anordnung ist durch Fig. 2 dargestellt, die andere durch Fig. 3.

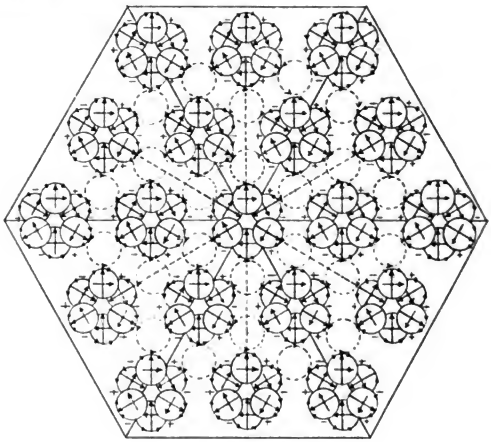


Fig. 2.

Die Schicht 2 zerfällt durch die Molecülgruppen, die man vielleicht als klein im Verhältniss zu den Intermolecularräumen ansehen kann, in lauter gleichseitige Dreiecke. Die drei ein solches Dreieck begrenzenden einfachen Molecüle geben in der Schichtebene den dreiseitigen Feldern jedesmal einen bestimmten elektrischen Drehungssinn, der in der Figur durch die punktirten Kreise angedeutet ist; denn jedes derselben ist durch die drei Grenzmolecüle von einem elektrischen Strome, theilweise wenigstens, umflossen. Sowie in einem von einem elektrischen Strome umflossenen Glascylinder, oder auch in einem von einem solchen Strome umflossen gedachten Magnet-

Digitized by Google

felde, so muss auch in jedem der dreiseitigen Felder der Fig. 2 die Polarisationsebene eines linear polarisirten Lichtstrahles gedreht werden. Nun ist aber der Drehungssinn in allen benachbarten Feldern entgegengesetzt, und ein polarisirtes Lichtbündel muss demnach beim Eintreten in den Wirkungsbereich dieser Drehfelder — genau der Fresnel'schen Theorie entsprechend — in zwei Theile zerfallen; der eine wird zu einem circularpolarisirten Strahlenbündel mit rechter Drehung, der andere zu einem solchen mit linker Drehung. Beim Austritt

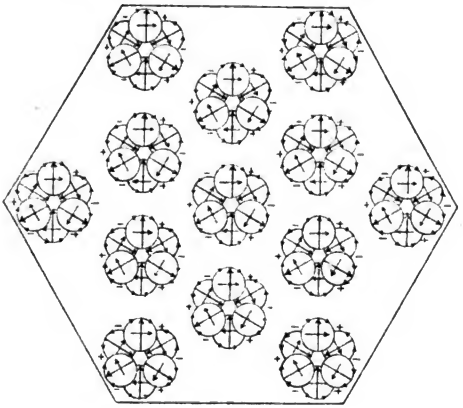


Fig. 3.

aus der activen Schicht müssen sich beide Theile wieder vereinigen. Sie würden sich wieder zu einer linear polarisirten Schwingung mit derselben Polarisationsrichtung wie vor dem Eintritt in das Drehfeld zusammensetzen, wenn beide Theile innerhalb des letzteren keine, oder wenn beide Theile die gleiche Beschleunigung in der Strahlesrichtung oder die gleiche Verzögerung erführen. Nun aber verläuft in dem durch Fig. 2 dargestellten Falle am Rande sämmtlicher im Uhrzeigersinne drehender Felder ausser der horizontalen auch eine verticale, nach aufwärts gerichtete Strömung, bei den im entgegengesetzten Sinne drehenden Feldern eine vertical nach abwärts gerichtete Strömung. Nehmen wir an, dass auch diese elektrische Strömung nicht ohne Einfluss

Digitized by Google

auf die Lichtbewegung sei, so erleidet ein von unten nach oben gerichteter Lichtstrahl in den im Uhrzeigersinne drehenden Feldern eine Beschleunigung, in den anderen Feldern eine Verzögerung; beim Austritt aus dem Felde ist sonach die resultirende Polarisationsebene hier rechts gedreht. Ein nach unten sich fortpflanzender Strahl zerfällt in zwei circular polarisirte Theile, welche in den einzelnen Feldern, absolut genommen, denselben Drehungssinn haben wie vorhin, der aber mit Rücksicht auf die umgekehrte Strahlesrichtung in Bezug auf diese letztere umgekehrt ist wie vorhin. Da ferner in denjenigen Feldern, in welchen vorhin eine Beschleunigung stattfand, nunmehr eine Verzögerung eintritt, und umgekehrt, so kommen auch jetzt wieder die circularpolarisirten Strahlen mit rechter Drehung rascher vorwärts, und das resultirende, linear polarisirte Strahlenbündel hat nach dem Austritt aus der Schicht wieder eine Rechtsdrehung erlitten. Also jedes in der Richtung der Hauptaxe durch eine solche Schicht gehende, linear polarisirte Lichtbündel erleidet eine Rechtsdrehung seiner Polarisationsebene, mag der Strahl im einen oder im anderen Sinne hindurchgehen.

Fig. 3 stellt die zweite mögliche Anordnung der Molecülgruppe dar; bei ihr heben sich alle Drehungsmomente schon innerhalb eines jeden Feldes auf; eine solche Schicht ist daher inactiv, sie kann der hexagonalen Modification des Tridymits entsprechen und muss den nicht activen Körpern der trigonaltrapezoëdrischen Klasse zugeschrieben werden.

Nehmen wir an, eine active Schicht sei innerhalb eines isotropen Mediums eingelagert und die Drehung der Polarisationsebene beim senkrechten Durchgange sei φ; ist ein linear polarisirter Lichtstrahl gegen die Normale zu der activen Schicht unter dem Winkel χ geneigt, so zerlege man das um die Normale zur Schicht wirkende Drehungsmoment in zwei Componenten, von welchen die eine um den Strahl, die andere um eine zum Strahl senkrechte Gerade wirkt. Nur die erstere kommt in Frage; ihr Betrag ist $\varphi \cos \chi$.

Zur Veranschaulichung der Drehung bei regulären Krystallen können nur octaëdrisch bez. tetraëdrisch oder würfelförmig gebaute Molecülgruppen in Frage kommen. Die würfelförmig gebauten Gruppenmolecüle denke man sich so im Raume

Digitized by Google

angeordnet, dass jede Gruppe den Eckpunkt eines Raumgitters bilde, dessen drei senkrecht zu einander stehende Netzebenen den einzelnen Würfelflächen parallel laufen und lauter quadratische Maschen haben. Die octaëdrischen bez. tetraëdrischen Gruppen sollen in den Eckpunkten eines octaëdrischen Raumgitters liegen. Die octaëdrischen Netzebenen dieses letzteren entsprechen dann genau der Schicht 2, welche wir dem Quarze zugesprochen haben oder der Fig. 3. In beiden Fällen darf man sich natürlich auch mehrere gleichartige Gitter ineinander gestellt denken, etwa ein derartiges Doppelgitter, dass die Gruppenmolecüle des einen jedesmal genau in dem Schwerpunkt des von dem anderen gebildeten Intermolekularraumes liegen.

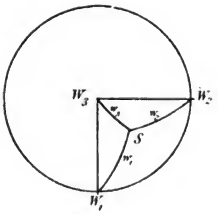


Fig. 4.

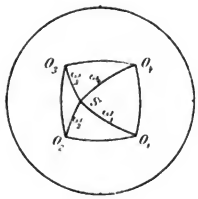


Fig. 5.

1. Erleide bei einem würfelförmigen Gitter ein Lichtstrahl beim Durchgange durch eine einzige Molecularschicht die Ablenkung φ. Der Abstand der einzelnen Schichten sei gleich 1, der Strahl durchlaufe das Medium vom Punkte $x = y = z = 0$ bis zum Punkte (x, y, z), seine Länge sei l. In Fig. 4 stellen die Punkte W_1, W_2, W_3 die Schnittpunkte der vom Punkte $x = y = z = 0$ aus gezogenen Normalen zu den drei Würfelflächen mit einer um den Anfangspunkt beschriebenen Kugelfläche dar. S sei der Schnittpunkt des Strahles mit der letzteren; w_1, w_2, w_3 bestimmen dann die Richtung des Strahles. Auf seinem Wege muss der Strahl x Molecularschichten mit dem Normalenwinkel w_1, y mit dem Winkel w_2, z mit dem Winkel w_3 durchsetzen; folglich ist die Gesammtdrehung

$$x\varphi\cos w_1 + y\varphi\cos w_2 + z\varphi\cos w_3,$$

und da

$$\frac{x}{l} = \cos w_1, \quad \frac{y}{l} = \cos w_2, \quad \frac{z}{l} = \cos w_3,$$

Digitized by Google

so ist die Drehung

$$l\cos w_1\,\varphi\cos w_1 + l\cos w_2\,\varphi\cos w_2 + l\cos w_3\,\varphi\cos w_3 =$$
$$= l\varphi\,(\cos^2 w_1 + \cos^2 w_2 + \cos^2 w_3) = l\varphi,$$

da

$$\cos^2 w_1 + \cos^2 w_2 + \cos^2 w_3 = 1,$$

wo auch immer S innerhalb des sphärischen Dreiecks W_1, W_2, W_3 liegen mag.

2. Erleide bei einem octaëdrischen Raumgitter ein Lichtstrahl beim Durchgange durch eine einzige octaëdrische Molecularschicht die Ablenkung φ. Der Abstand der einzelnen Schichten sei gleich 1. In Fig. 5 stellen O_1, O_2, O_3, O_4 die Schnittpunkte der Normalen zu den Octaëderflächen mit einer Kugel dar, S den Strahlenaustritt aus derselben. Auf der Strecke l hat derselbe $l\cos\omega_1$ Molecularschichten unter dem Normalenwinkel ω_1, $l\cos\omega_2$ unter dem Winkel ω_2, $l\cos\omega_3$ unter dem Winkel ω_3 und $l\cos\omega_4$ Schichten unter dem Winkel ω_4 zu durchsetzen; folglich ist die Gesammtdrehung

$$l\varphi\,(\cos^2\omega_1 + \cos^2\omega_2 + \cos^2\omega_3 + \cos^2\omega_4) = \tfrac{4}{3}\,l\varphi,$$

da

$$\cos^2\omega_1 + \cos^2\omega_2 + \cos^2\omega_3 + \cos^2\omega_4 = \frac{4}{3},$$

wo auch immer S innerhalb des sphärischen Vierecks O_1, O_2, O_3, O_4 liegen mag.

Die Drehung der Polarisationsebene eines Lichtstrahles bei regulären Krystallen ist also unabhängig von dessen krystallographischer Orientirung, aber proportional mit der Länge des Strahles im Krystall.

(Eingegangen 21. December 1898.)

Digitized by Google

18. *Ueber die Entladungsform der Elektricität in verdünnter Luft; von Mathias Cantor.*

(Aus den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien, Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CVII. Abth. IIa. April 1898.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1898.)

H. Hertz[1]) hat eine Reihe höchst empfindlicher Methoden angegeben, um die Continuität einer Gasentladung zu prüfen. und ist durch seine Untersuchungen zu dem Schlusse gelangt, dass bei Verwendung constanter Batterien von genügend kleinem Widerstand die Entladung der Elektricität in verdünnter Luft auch ohne Discontinuität erfolgen könne.

Indess führen alle von Hertz ausgeführten Versuche nur zu der Alternative, dass die Entladung entweder continuirlich stattfindet oder aus einer sehr grossen Anzahl von Partialentladungen besteht. Hertz entscheidet sich dabei für das erstere. Nun hat Branly[2]) in der Aenderung des Leitungswiderstandes von Metallpulvern ein ungemein feines Reagens auf elektrische Schwingungen entdeckt.

Mit diesem neuen Hülfsmittel schien es möglich, die Frage nach der Continuität der Gasentladung einer Entscheidung näher zu bringen. In dieser Absicht wurden die folgenden Versuche unternommen. Zur Ausführung derselben hatte Hr. C. Weissbecker, welcher im hiesigen Institute mit dem Studium der Gasentladung beschäftigt ist, die Freundlichkeit. mir seinen Apparat zu überlassen.

Dieser hat im wesentlichen folgende Einrichtung:

Eine Batterie von 1000 Accumulatoren ist in einem Kellerraum aufgestellt und durch dicke Kupferdrähte mit dem im Hochparterre gelegenen Beobachtungszimmer verbunden. Dort

1) H. Hertz, Wied. Ann. **19.** p. 782. 1882.
2) E. Branly, Compt. rend. **111.** p. 785. 1890.

Digitized by Google

befindet sich der Entladungsapparat, ein mit der Luftpumpe verbundenes Glasrohr, in welches Elektroden aus Aluminiumröhren eingeschmolzen sind, die mit der Batterie verbunden werden können.

In den Stromkreis ist ein Flüssigkeitswiderstand zur Regulirung und ein Spiegelgalvanometer zur Messung der Stromstärke eingeschaltet. Nach Angabe von Hertz wurde nun die Kathode des Entladungsrohres durch einen kurzen dicken Draht mit den Blättchen und durch einen Flüssigkeitswiderstand von $1{,}3.10^7\ \Omega$ mit dem Metallgehäuse eines Exner'schen Elektroskopes verbunden. Das Elektroskop war isolirt aufgestellt und wurde durch ein Mikroskop mit Ocularmikrometer beobachtet. Es zeigte schon einen merklichen Ausschlag an, wenn zwischen den Blättchen und dem Gehäuse eine Potentialdifferenz von 10 Volt bestand, war also ca. 10 mal empfindlicher als das von Hertz benutzte.

Als der Strom geschlossen wurde, ergab sich in der That zunächst eine schon mit freiem Auge sichtbare Ablenkung der Blättchen des Elektroskopes. Nachdem jedoch durch weiteres Evacuiren die von Hertz beschriebene Entladungsform hergestellt worden war, trat keine merkliche Divergenz mehr auf, die Entladung war nach dem Hertz'schen Kriterium continuirlich geworden, die Stromstärke betrug dabei 2,4 Milliampère.

Diese Entladungsform wurde nun in folgender Weise auf Emission elektrischer Wellen untersucht:

1. Parallel zur Entladungsröhre wurde ein Cohärer aufgestellt und mit einem Leclanchéelement und einem Braun'schen Milliampèremeter verbunden. Der Cohärer war nach Angabe von V. von Lang[1]) mit kleinen eisernen Schrauben gefüllt. Um vor der Wirkung des Schliessungsfunkens geschützt zu sein, wurde der Strom, welcher das Entladungsrohr durchsetzt, im Batterieraum geschlossen.

Sobald dies geschah, zeigte der Ausschlag des Milliampèremeters an, dass der Cohärer von elektrischen Wellen getroffen wurde.

1) V. von Lang, Wied. Ann. 57. p. 34. 1896.

Digitized by Google

Als zur Controle statt der Gasstrecke ein Flüssigkeitswiderstand eingeschaltet wurde, konnte im Cohärerkreis nicht die geringste Veränderung bemerkt werden.

2. Der Cohärer wurde sammt Element und Milliampèremeter auf ein mit Stanniol überzogenes Brett gestellt und darüber ein gleichfalls mit Stanniol überzogener Korb gestülpt, welcher leicht und ohne Erschütterung abgenommen werden konnte. Durch Versuche wurde festgestellt, dass das Abheben des Korbes den Cohärer nicht veränderte.

Während der Cohärerkreis von der Metallhülle umschlossen war, wurde die Entladung eingeleitet und das Elektroskop beobachtet; es zeigte sich kein Ausschlag in demselben. Jetzt wurde die Hülle entfernt und dadurch der Cohärer den elektrischen Wellen exponirt.

Der Ausschlag des Milliampèremeters zeigte, dass nunmehr der Cohärer von einem Strom durchflossen wurde.

Aus diesen Versuchen kann geschlossen werden, *dass auch bei der von Hertz als continuirlich betrachteten Entladung elektrische Wellen ausgesendet werden, dass auch diese Entladung nicht in Form einer stationären Strömung stattfindet.*

Insofern die von Hertz untersuchte Entladungsform jedenfalls von allen bisher genauer studirten noch am angenähertsten stationär verläuft, darf weiter geschlossen werden, dass die Gasentladung wohl ganz allgemein mit Oscillationen verknüpft ist. Die ältere, namentlich von Wüllner[1]) und O. Lehmann[2]) vertretene Anschauung erhält durch die Versuche eine experimentelle Begründung.

Weitere Versuche müssen noch entscheiden, ob gleichzeitig mit der oscillatorischen auch noch eine stationäre Entladung stattfindet und ob die Oscillationen *nur* in der Gasstrecke oder in der *ganzen* Schliessung auftreten. Da gegenwärtig der benutzte Apparat seinem ursprünglichen Zwecke gemäss verwendet werden soll, so muss ich die Ausführung der in dieser Hinsicht geplanten Versuche ver-

1) Wüllner, Experim.-Physik, 4. Aufl. 4. p. 1134. 1886.

2) O. Lehmann, Die elektrischen Lichterscheinungen. Halle a. S., p. 152. 1898.

Digitized by Google

schieben, glaube aber das bisher Gefundene schon jetzt mittheilen zu sollen.

Hrn. C. Weissbecker, welcher, wie erwähnt, so freundlich war, mir seinen Apparat zeitweilig zu überlassen und bei Ausführung der Versuche in der gefälligsten Weise mir behülflich war, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank sagen.

Strassburg i. E., Physikalisches Institut.

(Eingegangen 23. December 1898.)

Digitized by Google

19. *Ueber einige Verbesserungen am Normalbarometer; von K. R. Koch.*

An dem von mir[1]) beschriebenen Normalbarometer habe ich bei einer erneuten Herstellung, da dasselbe infolge einer Beschädigung auseinander genommen werden musste, einige Verbesserungen angebracht, die mir nicht unwesentlich erscheinen und jedenfalls geeignet sind, das Instrument noch weiter zu vervollkommnen.

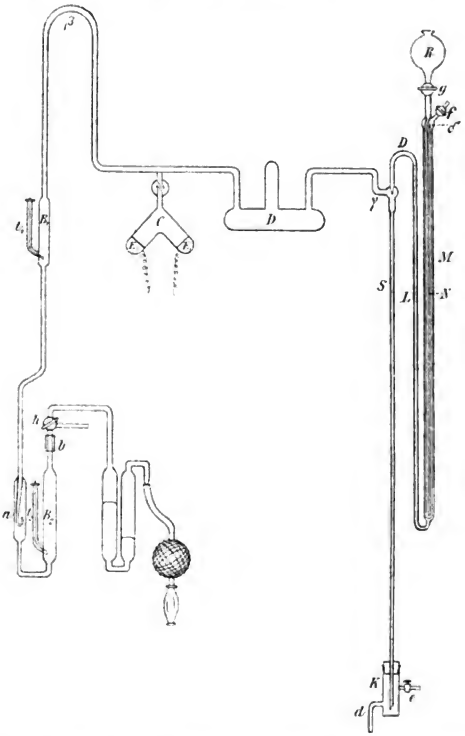
Zunächst ist das Hittorf'sche Rohr mit den inneren Elektroden durch eines mit äusseren Belegungen E_1, E_2 (vgl. die Figur) ersetzt, da die inneren Elektroden noch nach Monaten occludirte Gase abgeben und an den Einschmelzstellen infolge der hohen Temperatur der Elektroden beim Durchgang der Entladungen leicht Sprünge entstehen, durch die Luft in das Vacuum eindringt. Bei einem Rohr mit äusseren Elektroden sind diese Unzuträglichkeiten vermieden; giebt man dem Rohr die in der Figur gezeichnete $\wedge$ Form, befestigt an den Enden E_1, E_2 Messingkappen, so sind die durch die Kathodenstrahlen hervorgerufenen Fluorescenzerscheinungen gut zu beobachten; das Vacuum gilt erst beim Auftreten derselben als genügend.

Ferner ist der Barometerabschluss (E, F, H in der Figur)[2]) deshalb beseitigt, weil das in E befindliche zum Abschluss dienende Quecksilber nicht luftfrei sein kann; auch hierdurch wird, wie sich gezeigt hat, das Vacuum allmählich verschlechtert, indem die Luft in H heraufkriecht; ausserdem ist das bei verschlechtertem Vacuum nothwendig werdende Anschmelzen des Barometers an eine Hg-Luftpumpe umständlich und das Eindringen von Feuchtigkeit in die Röhren hierbei kaum zu vermeiden. Es ist deshalb bei der Neuzusammenstellung an Stelle dieses Barometerabschlusses direct eine Luftpumpe (Sprengel'scher Construction) mit zweifachem Barometer-

1) K. R. Koch, Wied. Ann. **55**. p. 391 ff. 1895.
2) K. R. Koch, Wied. Ann. **55**. p. 393. 1895.

Digitized by Google

abschluss in L und M, N (vgl. die Figur) gesetzt worden, sodass das Vacuum des Barometers nach aussen wie vorher durch ein Barometer (sogar durch ein doppeltes) abgeschlossen und ausserdem ständig mit einer Luftpumpe verbunden ist. Hat



sich also aus irgend einem Grunde das Vacuum verschlechtert, so setzt man die Sprengel'sche Luftpumpe in Thätigkeit; hierbei fliesst das im Reservoir R befindliche Quecksilber durch den nur wenig geöffneten Hahn g in das innere Rohr N, dann bei δ in das Rohr M, in welchem durch Anschluss bei f (unter

Zwischenschaltung von Chlorcalciumröhren) an eine Wasserstrahlluftpumpe ein partielles Vacuum erzeugt wird, sodass das Quecksilber von der Luft, die es enthält, befreit wird; von M steigt es durch L auf und gelangt durch die Düse γ in feinem Strahl in das Fallrohr S. Dieses hat eine sehr geringe Weite (1,8 mm), sodass das lästige Haftenbleiben von kleinen Luftbläschen nahezu vermieden ist. Das aus (K) durch (d) abfliessende Quecksilber wurde durch eine (besonders für Quecksilber construirte) Druckpumpe nach R heraufgedrückt; man kann es auch nach dem von Hrn. Kahlbaum[1]) bei seiner Hg-Luftpumpe angewandten Princip durch Beimengung von Luft und Erzeugung eines partiellen Vacuums in R hinauf schaffen, es sind jedoch derartig complicirte Vorrichtungen überflüssig, da ein andauerndes Pumpen nicht nothwendig ist; denn wenn einmal ein gutes Vacuum vorhanden ist, so ist bei 6—8maligem Auffüllen des Reservoirs R in der Regel das Vacuum wieder so vollkommen, dass die Entladung aussen durch die Luft erfolgt. Da das in $R_1\beta CD$ erzeugte Vacuum an Volumen mehr als 1000 ccm besitzt, so wirken aber auch etwaige Spuren von Luft, die in das Vacuum dringen, nicht so schädlich wie in Barometern gewöhnlicher Construction, bei denen das Vacuum nur 50—100 ccm Raum hat.

Endlich ist das Gebläse, durch das im offenen Schenkel ein Ueberdruck hervorgebracht wird, um bei Nichtgebrauch das Quecksilber herunterzudrücken, nicht mehr direct mit dem offenen Schenkel verbunden, sondern diese Verbindung in der in der Figur angegebenen Weise, durch Zwischenschalten eines mit Hg gefüllten U-Rohres und des Dreiweghahnes (h), bewirkt. Es zeigten sich nämlich am Quecksilber des offenen Schenkels merkwürdig starke Verunreinigungen, die ich auf Einwirkung des vulcanisirten Kautschuks des Gebläses zu schieben geneigt bin.

Dass zwei in dieser Weise hergestellte Barometer derartige Abweichungen zeigen sollten, wie die auf den meteorologischen Centralstationen bisher im Gebrauch befindlichen sie nach den Untersuchungen von Waldo. Sundell und Brounow zeigen[2]), halte ich für vollkommen unmöglich.

1) G. W. A. Kahlbaum, Wied. Ann. **53.** p. 199. 1894.
2) W. Köppen, Meteorol. Zeitschr. **7.** p. 241. 1890.

Digitized by Google

Die Vorzüge dieser Barometerconstruction[1]) vor der gewöhnlichen möchte ich kurz noch einmal hier zusammenfassen.

1. Dadurch, dass das Quecksilber durch Destillation im Vacuum eingeführt wird, sind etwaige Aenderungen der Reinheit desselben, wie sie bei der Herstellung nach gewöhnlichen Methoden (durch Auskochen) hervorgerufen werden können, vermieden. Bei einer derartigen Füllung (durch Ueberdestilliren) ist es

2. möglich, im Innern des Barometerrohres beliebig Thermometer anzubringen, welche die *wahre* (nicht die hypothetische wie bei den bisher gebräuchlichen Barometern) Temperatur des Quecksilbers zu bestimmen erlauben.

3. Das Volumen des Vacuums ist so gross (es lässt sich beliebig gross machen), dass etwa an den Wänden hinaufkriechende Luft keine wahrnehmbare Druckänderung hervorruft.

4. Auch die Feuchtigkeit (ebenfalls an den Wänden heraufkriechend), ein bisher unterschätzter, aber sehr grosser Feind der Barometer gewöhnlicher Construction, wird bei der Gegenwart der grossen Menge von Phosphorsäureanhydrid keinen Einfluss ausüben, sondern sofort absorbirt werden.

5. Das Vacuum ist durch die Hittorf'sche Röhre (mit äusseren Elektroden) jederzeit zu prüfen und durch die mit ihm verbundene Sprengel'sche Pumpe (mit luftfreiem Quecksilber betrieben) jederzeit wiederherzustellen.

6. Da sowohl an der oberen wie an der unteren Quecksilberoberfläche die Ablesung nach der l. c. angegebenen Modification der Marek'schen Methode geschieht, so treten etwaige Fehler derselben oben und unten mit demselben Betrage auf, heben sich also auf; denn die Axen der Ablese-Mikroskope sind genau parallel und die Optik beider Mikroskope ist genau dieselbe.

Auf mehrfache Anfragen erlaube ich mir mitzutheilen, dass Hr. Dr. Mollenkopf, Fabrik phys. und chem. Apparate in Stuttgart, Thorstrasse, diese Barometer liefert.

Stuttgart, Phys. Inst. d. techn. Hochsch., 2. Jan. 1899.

1) Ich möchte übrigens bemerken, dass auf einige der angegebenen Verbesserungen auch sonst schon aufmerksam gemacht ist und dieselben angewandt sind, jedoch ist mir keine Barometer-Construction bisher bekannt geworden, in der alle oben angegebenen Punkte Berücksichtigung gefunden hätten.

(Eingegangen 4. Januar 1898.)

Digitized by Google

20. *Ueber die elektrische Dispersion; von P. Drude.*

Im Schlusshefte des vorigen Jahrganges der Annalen bemerken Graetz und Fomm, dass in der im gleichen Bande erschienenen Arbeit von Löwe über elektrische Dispersion ihre Arbeit[1]) übergangen wäre. Dazu bemerke ich, dass Löwe nicht eine vollständige historische Uebersicht über die Arbeiten über elektrische Dispersion geben wollte, sondern nur die mit seinem Gegenstande unmittelbar zusammenhängenden Arbeiten erwähnt hat. Die Besprechung der Arbeit von Graetz und Fomm war daher nicht nothwendig.

Dass diese Arbeit auch nicht in der neuen Auflage des 4. Bandes über Elektricität von G. Wiedemann erwähnt wird, beruht, wie mir Hr. Wiedemann sagt, auf einem nicht absichtlichen Uebersehen, welches er bedauert. Was meine Person bei dieser Angelegenheit betrifft, so habe ich nicht den ganzen Abschnitt über elektrische Anomalie in jenem Werke geliefert, sondern auf Wunsch des Hrn. Wiedemann nur eine Darstellung meiner eigenen Arbeiten bez. eine Durchsicht der Darstellung, welche Hr. Wiedemann im Manuscript selbst davon gegeben hatte. Diese Darstellung beginnt bei dem Satze: „Beide“ (die anomale elektrische Absorption und Dispersion) „sind in ihrem Zusammenhange zuerst von Drude beobachtet worden.“

Gegen diese Behauptung werden die Herren Graetz und Fomm keinen Einwand machen, denn sie haben thatsächlich keine elektrische Absorption beobachtet, sondern schliessen nur aus Analogie mit optischen Erscheinungen, dass sie beim Beryll im Absorptionsgebiete seien. Wirklich beobachtet ist von Graetz und Fomm nur ein eigenthümlicher Gang der Dielektricitätsconstante, falls die Ladungsperiode sich ändert.

1) L. Graetz u. L. Fomm, Wied. Ann. 54. p. 626. 1895.

Digitized by Google

Graetz und Fomm betonen, dass sie zuerst den Begriff der elektrischen Dispersion aufgestellt hätten. Zunächst muss ich bemerken, dass meine erste Arbeit über elektrische Dispersion[1]) ganz unabhängig von der nach Beginn meiner Untersuchungen erschienenen Arbeit von Graetz und Fomm unternommen wurde, wie ich in jener Arbeit auf p. 354 angebe. Allerdings spreche ich jenen Herren durchaus die Priorität zu, vor mir eine Arbeit über elektrische Dispersion geliefert zu haben. Auf die erste Einführung des „Begriffes" der elektrischen Dispersion kommt es aber gar nicht an, denn den enthält schon die elektromagnetische Dispersionstheorie. Es handelt sich wesentlich um Constatirung neuer Thatsachen, dass nämlich Erscheinungen, die den optischen Dispersionserscheinungen analog sind, schon im Gebiete elektrischer Schwingungen vorhanden sind.

Es wäre sehr interessant, wenn sich das von Graetz und Fomm am Beryll gefundene Resultat für die Dielektricitätsconstante bei nochmaliger Prüfung bestätigen sollte. Obwohl nun im Mai 1894 Graetz und Fomm in Aussicht gestellt haben, dass sie die Untersuchung fortsetzen wollten, da sie bisher „etwas gemischte" Wellen benutzt hätten und da die absoluten Wellenlängen nicht bestimmt worden sind, bei der jene Erscheinungen eintreten, so ist doch diese Fortsetzung bisher nicht erschienen. Diese Fortsetzung der Arbeit wäre aber um so nöthiger, als man ohne Kenntniss der Wellenlängen das Resultat gar nicht nachprüfen kann, sodass die Arbeit theilweise den Charakter einer vorläufigen Mittheilung trägt.

Ich möchte noch darauf hinweisen, dass bei einem Krystallpräparat, wie Beryll, verschiedene Dielektricitätsconstanten erhalten werden, je nach der Orientirung der Krystallaxen gegen die elektrischen Kraftlinien, sodass man bei der Versuchsanordnung von Graetz und Fomm verschiedene Dielektricitätsconstanten erhalten kann, je nach der Intensität des elektrischen Feldes. Denn von dieser hängt die Gleichgewichtslage der Scheibchen bez. Stäbchen ab. Ich kann aus der Arbeit von Graetz und Fomm nicht entnehmen, ob

1) P. Drude, Wied. Ann. **54.** p. 352. 1895.

Digitized by Google

auf diesen Punkt genügend geachtet ist, jedenfalls ist wohl auffallend, dass an demselben Beryllscheibchen bei derselben Periode nur mit zwei verschiedenen Schwefelscheiben als Standard sehr verschiedene Dielektricitätsconstanten, z. B. die Werthe 9,21 und 8,04, beobachtet worden sind. An der Verschiedenheit der Schwefelscheiben kann dies nicht liegen, denn für eine andere Schwingungsperiode sind die Dielektricitätsconstanten 5,94 und 6,68 beobachtet worden, d. h. die Grössenverhältnisse kehren sich geradezu um. Graetz und Fomm schieben diese Abweichungen darauf, dass „etwas gemischte" Wellen zur Anwendung gekommen sind. Da es sich aber bei der ganzen Erscheinung überhaupt nur um Unterschiede der Dielektricitätsconstante von 6,31 bis 8,62 handelt, so scheint mir doch hier eine nähere Aufklärung nothwendig, selbst in Anbetracht der Thatsache, dass für die Beryllscheibe bei Benutzung der beiden verschiedenen Schwefelscheiben derselbe Gang der Dielektricitätsconstante mit Aenderung der Capacität der Leydener Flaschen erhalten wurde.

Vorläufig muss daher das merkwürdige Verhalten des Berylls, solange es nicht nachzuprüfen ist, Zweifeln begegnen, zumal die von Graetz und Fomm angewandten Schwingungsdauern jedenfalls viel langsamer sind, als diejenigen, bei denen andere und ich starke Dispersion gefunden haben, und der Gang der Dielektricitätsconstante beim Beryll ein derartiger ist, wie er ähnlich bei anderen Körpern bisher (mit Sicherheit wenigstens) nicht beobachtet worden ist.

Nach diesem Sachverhalt mögen wohl Graetz und Fomm in den Arbeiten von Cole und mir eine Bestätigung ihrer Ansichten finden[1]), — eine Bestätigung oder eventuell „Nachentdeckung" (wie Hr. Graetz in einer Recension des Wiedemann'schen Buches meint) der Beobachtungen von Graetz und Fomm am Beryll sind die Arbeiten von Cole und mir sicherlich nicht. Denn abgesehen davon, dass es sich bei letzteren Arbeiten um bedeutend stärkere Aenderungen der Dielektricitätsconstante und zwar in einem Gebiete von Wellenlängen handelt, welche sehr viel kleiner sind, als die von

1) Gewissen Einzelheiten dieser Ansichten kann ich allerdings nicht beipflichten, darauf brauche ich aber hier nicht einzugehen.

Digitized by Google

Graetz und Fomm benutzten, so ist bei Graetz und Fomm die Absorption überhaupt nicht in Erscheinung getreten.

Zum Schluss möchte ich bemerken, dass die von mir hier ausgesprochenen Zweifel an der Richtigkeit des von Graetz und Fomm am Beryll gefundenen Resultates nur dazu dienen sollen, dass von irgend einer Seite, am besten von den Herren Graetz und Fomm selbst, jene Untersuchungen in der Weise fortgesetzt werden, dass man sich eines neuen gesicherten interessanten Resultates in der Wissenschaft erfreuen kann. Im hiesigen Institute sind seit einiger Zeit nach einer anderen Methode Untersuchungen am Beryll im Gange; ein Zusammenwirken von mehreren Seiten kann nur von Nutzen sein, besonders aber dann, wenn die Herren Graetz und Fomm angeben würden, in welchem Schwingungsgebiete man den merkwürdigen Gang der Dielektricitätsconstante des Berylls zu suchen hat.

Leipzig, Januar 1899.

(Eingegangen 12. Januar 1899.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

1899. ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE. № 3.

NEUE FOLGE. BAND 67.

1. *Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisirbarer Elektroden gegen Wechselstrom; von E. Warburg.*

In der nachfolgenden Arbeit des Frl. E. Neumann wird eine von mir gegebene Theorie des Verhaltens sogenannter unpolarisirbarer Elektroden gegen Wechselstrom[1]) einer experimentellen Prüfung unterzogen. Ich erlaube mir deshalb, zunächst die ersten vier Paragraphen meines citirten Aufsatzes, welche die erwähnte Theorie enthalten, hierunter folgen zu lassen.

§ 1. Das Verhalten polarisirbarer Elektroden gegen Wechselstrom wurde zuerst von F. Kohlrausch[2]) untersucht. Er setzte die Polarisation p der Elektrode der durch sie hindurchgegangenen Elektricitätsmenge proportional, also

$$p = \frac{1}{C} \cdot \int j \, dt,$$

wenn j die Stromstärke, C eine Constante, die sogenannte Capacität der Polarisation, bedeutet und p positiv gerechnet wird, wenn es j entgegengerichtet ist. Nimmt man an

$$j = a \sin m t,$$

so wird

$$p = \frac{1}{C} \cdot \int a \sin m t \, dt, \tag{1}$$

oder wenn in p nur der periodisch variabele Theil beibehalten wird,

$$p = \frac{a}{C.m} \cdot \sin\left(m t - \frac{\pi}{2}\right). \tag{1 a}$$

Nach neueren Untersuchungen von M. Wien[3]) und Orlich[4]) muss der Ansatz (1) etwas verallgemeinert, nämlich gesetzt werden:

1) E. Warburg, Sitzungsber. der phys. Gesellsch. zu Berlin 15. p. 120. 1896.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 443. 1872.

3) M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 37. 1896.

4) E. Orlich, Inaugural-Diss. Berlin 1896.

Digitized by Google

$$p = \frac{1}{C} \cdot \int a \sin(m t + \psi)\, d t, \tag{2}$$

oder

$$p = \frac{a}{C \cdot m} \cdot \sin\left\{m t - \left(\frac{\pi}{2} - \psi\right)\right\}, \tag{2 a}$$

wo ψ nach den Beobachtungen zwischen Null und $\pi/2$ liegt; das Maximum der Polarisation erfolgt demnach schon früher, als nach dem Ansatz (1 a). Dies muss, wie Orlich gezeigt hat, wegen der Depolarisation der Elektroden eintreten, wobei nicht ausgeschlossen ist, dass noch andere Umstände mitwirken. C soll auch hier die Capacität der Polarisation heissen.

Enthält nun der Zweig 1 einer Wheatstone'schen Brückenanordnung eine polarisirbare Zelle und eine Selbstinduction P, so verschwindet nach den Herren M. Wien und Orlich der Strom in der Brücke, wenn

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\delta w_1}{P m} = \operatorname{tg} \psi, \\ \dfrac{1}{P m^2} \cdot \dfrac{1}{\sqrt{1 + \left(\dfrac{\delta w_1}{P m}\right)^2}} = C, \end{array}\right. \tag{3}$$

wo, wenn der w_1 gegenüberliegende Zweig w_3 heisst,

$$\delta w_1 = \frac{w_2 w_4}{w_3} - w_1.$$

Nach diesen Gleichungen sind von den genannten Beobachtern die Grössen C und ψ für verschiedene Fälle experimentell bestimmt worden. Doch sind bis jetzt meines Wissens in keinem Falle diese Grössen aus einer Theorie der Polarisation berechnet worden.

Im Folgenden erlaube ich mir diese Berechnung für den Fall sogenannter unpolarisirbarer Elektroden (z. B. Silberelektroden in Silbernitratlösung) zu geben.

§ 2. Wir betrachten also Metallelektroden in der Lösung eines Salzes, dessen Metall das der Elektrode ist. Dann kommt bekanntlich die Veränderung, welche der Strom in der Lösung hervorbringt, darauf hinaus, dass Salz von der Kathode zur Anode hin transportirt wird. Die betrachtete Elektrode sei Endquerschnitt q eines vom Elektrolyten erfüllten geraden Cylinders, u_a sei die Geschwindigkeit des Anions, die Lösung

Digitized by Google

enthalte m g-Aequivalente Salz im Cubikcentimeter. Dann beträgt die in der Secunde transportirte Salzmenge

$$q \,.\, u_a \,.\, \mathrm{m} \,.\, \text{g-Aequivalente}.$$

Ist andererseits u_k die Geschwindigkeit des Kations, j die Stromstärke, A das elektrochemische Aequivalent des Silbers, n die Hittorf'sche Ueberführungszahl, so ist

$$(u_a + u_k) \,.\, q \,.\, \mathrm{m} = j \,.\, \frac{A}{107{,}7}, \qquad \frac{u_a}{u_a + u_k} = n.$$

Mithin ist, wenn $\mathfrak{A}$ das Aequivalentgewicht des Salzes bedeutet, die in der Secunde transportirte Salzmenge μ

$$\mu = j \,.\, n \,.\, \frac{A}{107{,}7} \,.\, \mathfrak{A}.$$

Eine aus der Wärmelehre geläufige Betrachtung lehrt, dass diese zu einer Elektrode hin transportirte Salzmenge gleich der durch den sich bildenden Diffusionsstrom von ihr fortströmenden sein muss. Ist also k die Diffusionsconstante, c die Concentration, wird die z-Axe senkrecht zur Elektrodenfläche genommen, und wird der Strom in der Richtung der positiven z-Axe positiv gerechnet, so muss an der Elektrode ($z = 0$) sein:

$$0 = \mu + q \,.\, k \,.\, \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_0$$

oder

$$\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_0 = -j\,n \,.\, \frac{A}{107{,}7} \,.\, \frac{\mathfrak{A}}{q \,.\, k}. \tag{4}$$

§ 3. An der Elektrode bestehe nun ein Wechselstrom in der Richtung der z-Axe

$$j = a \,.\, \sin m\,t.$$

Derselbe bringt periodische Concentrationsänderungen an ihr hervor, welche in grosser Entfernung von ihr verschwinden. Um diese Concentrationsänderungen zu berechnen, hat man die Gleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k \,.\, \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$$

zu integriren unter den Bedingungen:

Digitized by Google

$$\begin{cases} z = 0 & \left| \begin{array}{l} z = \infty \\ c = c^0, \end{array} \right. \\ \frac{\partial c}{\partial z} = -b \,.\, a \,.\, \sin m t & \\ b = \frac{n \,.\, A \,.\, \mathfrak{A}}{107{,}7 \,.\, q \,.\, k} & \end{cases}$$

wenn c^0 die ursprüngliche Concentration bedeutet.

Das dem stationären Zustande entsprechende Integral ist

$$(5) \qquad \begin{cases} c = c^0 - \frac{a \,.\, b \,.\, \zeta}{\sqrt{2}} \,.\, e^{-\frac{z}{\zeta}} \,.\, \cos\left(m t - \frac{z}{\zeta} + \frac{\pi}{4}\right) \\ \zeta = \sqrt{\frac{2k}{m}} \end{cases}$$

Also für $z = 0$

$$(6) \qquad c_0 = c^0 - \frac{a \,.\, b \,.\, \zeta}{\sqrt{2}} \,.\, \cos\left(m t + \frac{\pi}{4}\right)$$

ζ ist *die* Entfernung von der Elektrode, in welcher die Amplitude der Concentrationswelle auf $1/e$ des an der Elektrode stattfindenden Werthes reducirt ist. In den in den Versuchen vorkommenden Fällen ist diese Entfernung ein Bruchtheil eines Millimeters. Die Concentrationswellen sind ähnlich den Temperaturwellen, welche infolge des Wechsels der Jahreszeiten in den Boden eindringen.

§ 4. Der betrachteten Elektrode stehe als zweite eine als unendlich gross zu betrachtende gegenüber, so besteht an dieser stets die Concentration c^0, und nach der Theorie der Concentrationsströme ist die elektromotorische Kraft der Polarisation

$$(7) \qquad \begin{cases} p = e \,.\, \log \text{nat} \,.\, \frac{c_0}{c^0} \\ e = R \,.\, \vartheta \,.\, \frac{f}{w} \,.\, \frac{A}{107{,}7} \,.\, n. \end{cases}$$

R ist die Gasconstante, ϑ die absolute Temperatur, w die Werthigkeit des Metalles, f die Zahl der Ionen, in welche ein elektrolytisches Molecül dissociirt ist; in dem Ausdruck für e ist angenommen, dass alle Molecüle dissociirt sind. Mit Rücksicht auf (6) wird:

$$(8) \qquad p = e \,.\, \log\left\{1 - \frac{a \,.\, b \,.\, \zeta}{c^0 \sqrt{2}} \,.\, \cos \,.\, \left(m t + \frac{\pi}{4}\right)\right\}.$$

Digitized by Google

Sind die Concentrationsänderungen unendlich klein gegen die ursprüngliche Concentration c^0:

$$p = -e \cdot \frac{a \cdot b \cdot \zeta}{c^0 \sqrt{2}} \cdot \cos \cdot \left(m t + \frac{\pi}{4} \right)$$

oder

$$p = e \cdot \frac{a \cdot b \cdot \zeta}{c^0 \sqrt{2}} \cdot \sin \left(m t - \frac{\pi}{4} \right). \tag{8a}$$

Die Vergleichung von (2a) mit (8a) liefert:

$$C = \frac{c^0 \sqrt{2}}{e\, b\, \zeta\, m}$$

oder

$$\frac{C}{q} = C_1 = \left(\frac{107{,}7}{A} \right)^2 \frac{1}{2{,}263 \cdot 10^{10}} \cdot \frac{w \sqrt{k}}{n^2 f \mathfrak{A}} \cdot \frac{c^0 \vartheta^0}{\sqrt{m} \cdot \vartheta}$$

oder

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1 = 0{,}00\,410 \cdot \dfrac{w \sqrt{k}}{n^2 f \cdot \mathfrak{A}} \cdot \dfrac{\vartheta_0 c^0}{\vartheta \sqrt{m}} \\ \text{ferner} \\ \psi = \dfrac{\pi}{4}. \end{array} \right. \tag{9}$$

C_1, die Capacität pro Quadratcentimeter, entspricht der von Hrn. Wien durch $\mathfrak{C}$, von Hrn. Orlich durch x bezeichneten Grösse. Wird als zweite Elektrode nicht eine unendlich grosse, sondern eine der ersten gleiche genommen, so wird die Capacität gleich $^1/_2\, C_1$.

Für Silberelektroden in Silbernitratlösung ist:

$$n = 0{,}5; \quad \mathfrak{A} = 169{,}7; \quad w = 0{,}1; \quad k = \frac{0{,}81}{86\,400}; \quad f = 2.$$

Für eine Temperatur von 18° ($\vartheta = 290{,}5$) ergiebt sich alsdann

$$C_1 = 13{,}89 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{c^0}{\sqrt{m}} = 13{,}89 \cdot 10^{7} \cdot \frac{c^0}{\sqrt{m}} \text{ mf.}$$

Für $m = 200 \cdot 2\pi$

$$c^0 = \frac{0{,}1697}{1000} \text{ (1 g Aequivalent in 1000 l)}$$

ergiebt sich

$$C_1 = 664{,}8 \text{ mf.}$$

§ 5. Nach den Versuchen des Frl. Neumann zeigen Quecksilberelektroden in verdünnter Schwefelsäure, welche mit

Digitized by Google

Quecksilbersulfat gesättigt ist, sowie Silberelektroden in verdünnter Salpetersäure mit Zusatz von Silbernitrat ein dieser Theorie entsprechendes Verhalten; nur ist in Formel (9) 1 statt n^2 zu setzen.[1]) In dem erstgenannten Ergebniss sehe ich eine neue Bestätigung meiner Theorie des Lippmann'schen Capillarelektrometers, nach welcher hier die Zunahme der Oberflächenspannung bei kathodischer Polarisation bis 0,95 Volt, d. h. der aufsteigende Ast der Lippmann'schen Curve auf der durch die kathodische Polarisation herbeigeführten Concentrationsverminderung des an der Kathode gelösten Quecksilbersalzes beruht.[2])

§ 6. In meiner ersten Mittheilung der § 1—4 auseinandergesetzten Theorie habe ich zur Prüfung der letzteren Versuche des Hrn. M. Wien[3]) herangezogen; diese beziehen sich auf das Verhalten von Quecksilberelektroden in NaCl-Lösung, welche mit Calomel, das spurenweise in Lösung geht, gesättigt ist. Die Wien'schen Angaben schienen die Theorie zu bestätigen; doch hat sich in diese Angaben nach freundlicher Mittheilung des Hrn. Wien ein Fehler eingeschlichen, infolge dessen die auf die Schwingungszahl 535 bezüglichen Werthe eine Aenderung erfahren (es ist für C_1 statt 538 629, für ψ statt 10°50′ 29°20′ zu setzen). Hierdurch kommt nun ein deutlicher Gang in die Abweichungen von der Theorie, und es zeigen daher diese Wien'schen Versuche nur eine Annäherung an das von der Theorie geforderte Verhalten.[4])

§ 7. Ich habe früher gezeigt[5]), dass sich in dem sauerstoffhaltigen Elektrolyten etwas von dem Metall der Elektroden als Metallsalz löst und daraus geschlossen, dass ein Theil der Polarisation von der durch den Strom bewirkten Concentrationsänderung dieses Metallsalzes herrührt. Entspringt die Polarisation ganz aus dieser Ursache, so muss nach dem Vorstehenden C_1 der Quadratwurzel aus der Schwingungszahl umgekehrt

1) Vgl. E. Neumann, Wied. Ann. **67**. p. 505. 1899.

2) E. Warburg, Wied. Ann. **38**. p. 336. 1889; Wied. Ann. **41**. p 1. 1890. Andere Bestätigungen vgl. E. Warburg, Sitzungsber. der phys. Gesellsch. zu Berlin **17**. p. 24. 1898.

3) M. Wien, Wied. Ann. **58**. p. 37. 1896.

4) Vgl. darüber auch E. Neumann, l. c. **67**. p. 532. 1899.

5) E. Warburg, Wied. Ann. **38**. p. 343. 1889.

Digitized by Google

proportional und $\psi = \pi/4$ sein. Das trifft in dem von Frl. Neumann behandelten Fällen zu, Quecksilberelektroden in NaCl-Lösung mit Calomelzusatz, sowie platinirte Platinelektroden in gesättigter NaCl-Lösung zeigen nach Hrn. M. Wien eine Annäherung an dieses Verhalten. Auch nicht annähernd ist die Forderung erfüllt für den Fall von Hg oder blanken Platinelektroden in den wässerigen Lösungen leichter Metallsalze, indem nach den Versuchen der Herren M. Wien und Orlich C_1 sich hier nur wenig mit der Schwingungszahl ändert und ψ viel kleiner als $\pi/4$ ist, nämlich 3—20° beträgt.

In diesen Fällen sind also die an den Elektroden sich abspielenden Vorgänge nicht die von der obigen Theorie vorausgesetzten, sondern andere, deren experimentelle Klarstellung für die Theorie der Polarisation von Bedeutung ist.

Berlin, Physikal. Institut, 30. Januar 1899.

(Eingegangen 2. Februar 1899.)

Digitized by Google

2. *Ueber die Polarisationscapacität umkehrbarer Elektroden; von Elsa Neumann.*

1. Historisches.

Durch die Anwendung des Wechselstromes hat die Methode der Messung der Polarisationscapacität eine wesentliche Verbesserung erfahren.

Zuerst wurde der Wechselstrom benutzt von Kohlrausch[1]), später von Wietlisbach[2]), welcher als Brückeninstrument das Telephon einführte, dasselbe benutzte auch Gordon.[3])

Bei Benutzung des Telephons war natürlich eine Beobachtung etwaiger Einflüsse der Schwingungszahl auf die Grösse der Polarisationscapacität ausgeschlossen.[4]) Diese Einflüsse wurden zuerst wahrgenommen von Oberbeck[5]) und eingehend berücksichtigt von Wien[6]) und Orlich.[7]) Oberbeck war auch der erste, welcher umkehrbare Elektroden untersuchte und fand, dass dieselben eine viel grössere Capacität haben als andere Combinationen.

Auch Wien und Gordon untersuchten solche umkehrbaren Zellen ausführlich, wobei Wien insbesondere den Einfluss der Wechselzahl des Stromes und Gordon die Abhängigkeit von der Concentration des Metallsalzes beobachtete.

Eine Theorie der Polarisationscapacität bei Wechselstrom für umkehrbare Elektroden wurde zuerst von E. Warburg[8]) aufgestellt. Auf seine Anregung habe ich es übernommen, diese Theorie experimentell zu prüfen.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **148.** p. 143; 1873. Jubelbd. 1874.
2) Wietlisbach, Dissert., Zürich 1879; Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. p. 278. 1879.
3) C. M. Gordon, Wied. Ann. **61.** p. 1. 1897.
4) Ausführlich in Abschnitt 5.
5) A. Oberbeck, Wied. Ann. **19.** p. 213, 265. 1883; **21.** p. 139. 1884.
6) M. Wien, Wied. Ann. **42.** p. 593. 1891; **58.** p. 37. 1896.
7) E. Orlich, Dissert., Berlin 1896.
8) E. Warburg, Verhandl. d. physikal. Gesellsch. zu Berlin **15.** p. 120. 1896.

Digitized by Google

2. Theorie der Polarisation bei Wechselstrom.

E. Warburg hatte in der erwähnten Arbeit die Theorie für den Fall entwickelt, dass nur ein einziger Elektrolyt in der Lösung war. Aus verschiedenen Ursachen war es jedoch nicht möglich, diesen Fall experimentell zu prüfen[1]), und meine Messungen beziehen sich alle auf folgenden Fall:

Zwischen Metallelektroden befand sich eine Lösung des entsprechenden Metallsalzes in sehr kleiner Concentration c', ausserdem ein zweiter Elektrolyt in stärkerer Concentration c'', welcher mit dem ersten das Anion gemeinschaftlich hatte.

Elektrischer Strom und Diffusion bringen nun in diesem Elektrolyten Concentrationsverschiebungen hervor, die sich für das Metallsalz im Innern der Lösung nach der Gleichung berechnen:

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = j \frac{u_\varkappa' (u_\varkappa'' + u_a)}{[(u_\varkappa' + u_a) c' + (u_\varkappa'' + u_a) c'']^2} \left[c' \frac{\partial c''}{\partial x} - c'' \frac{\partial c'}{\partial x} \right] + k \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2},$$ [2])

worin $u_\varkappa'$, $u_\varkappa''$ die Beweglichkeiten der betreffenden Kationen, u_a die des gemeinsamen Anions, k die Diffusionsconstante des Metallsalzes und j die Stromstärke bezeichnet.

Während k, $u_\varkappa'$ ... durch die Natur des Salzes bestimmt sind, ist experimentell die Möglichkeit vorhanden, j sehr klein zu machen, sodass das erste Glied der rechten Seite verschwindet, und sich die Gleichung mit grosser Annäherung reducirt auf

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = k \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2}. \tag{1}$$

Eine entsprechende Gleichung gilt für c'', doch kommt dieselbe nicht in Betracht.

Unmittelbar an den Elektroden wird aber auch der Strom selbst Concentrationsveränderungen hervorbringen. Derjenige Antheil des Stromes, der durch das Metallsalz geleitet wird, sei j', der andere j''. Primär durch den Strom wird die Menge des Metallsalzes an der Elektrode vermehrt um

$$\mu_1 = j' \frac{n'}{\varepsilon},$$

1) Vgl. Abschnitt 6.

2) Vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. **62.** p. 229. 1897, wo jedoch diejenigen Specialfälle behandelt sind, in denen die Diffusion zu vernachlässigen, also das Glied $k \cdot \partial^2 c'/\partial x^2$ fortgelassen ist.

Digitized by Google

wo n' die Ueberführungszahl des Metallsalzes, ε die Ladung eines Ions ist. Durch den Strom werden aber ferner

$$j'' \frac{n''}{\varepsilon}$$

Anionen des zweiten Elektrolyten nach der Anode hingeführt, und die Menge

$$j'' \frac{(1 - n'')}{\varepsilon}$$

Kationen, von der Anode fortgeführt, sodass dort im ganzen

$$\mu_2 = \frac{j''}{\varepsilon}$$

Anionen frei werden, welche die entsprechende Menge Metall lösen und dadurch die Menge des Metallsalzes an der Anode um j''/ε vermehren, während an der Kathode dieselbe Verminderung stattfindet. Dadurch findet insgesammt an jeder Elektrode eine Vermehrung bez. Verminderung von

$$\mu = \mu_1 + \mu_2 = j' \frac{n'}{\varepsilon} + \frac{j''}{\varepsilon}$$

der Menge des Metallsalzes, statt. War die Concentration des zweiten Elektrolyten gross gegenüber der des Metallsalzes, so ist auch j'' gross gegen j', also mit geringer Vernachlässigung $j'' = j$, und die Vermehrung des Metallsalzes an den Elektroden infolge des Stromes ist

$$\mu = \frac{j}{\varepsilon}.$$

In der Grenzschicht selbst wird aber diese Menge durch die durch Diffusion zu- bez. abgeführte Menge compensirt. Es muss dort also die Gleichung bestehen:

$$qk \left(\frac{\partial c'}{\partial x}\right)_0 = \frac{j}{\varepsilon},$$

sodass:

$$\left(\frac{\partial c'}{\partial x}\right)_0 = \frac{j}{\varepsilon qk}$$

die eine Grenzbedingung darstellt, unter der die Differentialgleichung (1) zu integriren ist.

Da in unendlicher Entfernung von der Elektrode jede Concentrationsdifferenz verschwinden wird, so ist:

$$c'_\infty = c^0.$$

wo c^0 die ursprüngliche Concentration des Metallsalzes bedeutet, die zweite Grenzbedingung.

Digitized by Google

Geht ein sinusförmiger Wechselstrom durch die Zelle, so ist

$$j = a \sin mt,$$

und das allgemeine Integral der Gleichung wird:

$$c = c^0 - \frac{a}{qk\varepsilon} \xi e^{-\frac{z}{\xi}} \cos\left(mt - \frac{z}{\xi} + \frac{\pi}{4}\right). \tag{2}$$

Da von jetzt an nur noch die Concentration des Metallsalzes in der Rechnung vorkommt, so werden die Strichindices fortgelassen, und es ist gesetzt:

$$\xi = \sqrt{\frac{2k}{m}}.$$

Für die eine Elektrode $z = 0$ wird

$$c_0 = c^0 - \frac{a\xi}{qk\varepsilon\sqrt{2}} \cos\left(mt + \frac{\pi}{4}\right) \tag{3a}$$

und entsprechend für die andere Elektrode $z = l$

$$c_l = c^0 + \frac{a\xi}{qk\varepsilon\sqrt{2}} \cos\left(mt + \frac{\pi}{4}\right). \tag{3b}$$

Die Polarisation einer Zelle mit einem einzigen Elektolyten in der Lösung und bezüglich des Kations umkehrbaren Elektroden ist

$$p = \frac{R\vartheta f}{\varepsilon w n} \log \frac{c_0}{c_l}.$$ [1])

Hierin bezeichnet R die Gasconstante, ϑ die absolute Temperatur, ε die Ladung eines Grammions, f die Zahl der Ionen, in die ein Molekül dissociirt, w die Werthigkeit des Metalles. Ist ausserdem ein zweiter Elektrolyt mit demselben Anion in grösserer Concentration vorhanden, so wird die Zahl der übergeführten Aequivalente des Metallsalzes nicht n, sondern 1 proportional; der zweite Elektrolyt erleidet zwar auch geringe Concentrationsverschiebungen, welche aber gegenüber der vorhandenen grossen Anfangsconcentration so gering sind, dass sie die Polarisation nicht wesentlich beeinflussen. Es wird also für diesen Fall die gesammte Polarisation

$$p = \frac{R\vartheta f}{\varepsilon w} \log \frac{c_0}{c_l}.$$ [2]) (4)

1) Die Bezeichnungsweise: p = Polarisation und P = Selbstinduction stimmt mit derjenigen von Hrn. Warburg überein. In meiner Inaug.-Dissertation sind die Bezeichnungen umgekehrt gebraucht.

2) E. Warburg, Wied. Ann. **38.** p. 330. 1889.

Digitized by Google

Solange die Concentrationsverschiebung des Metallsalzes klein gegen seine ursprüngliche Concentration c^0 ist, wird

$$p = \frac{R\vartheta f}{\varepsilon w} \log \frac{c_0}{c_l} = \frac{2R\vartheta f}{\varepsilon w} \log \frac{c_0}{c^0}, \tag{4a}$$

d. h. die Polarisation einer Zelle mit zwei gleichen Elektroden ist doppelt so gross, als die einer Zelle, bei welcher die zweite Elektrode ∞ gross ist, an welcher deshalb stets die Concentration c^0 herrscht. Für Concentrationsverschiebungen, die von derselben Grössenordnung sind, wie die anfängliche Concentration, wäre dies jedoch nicht der Fall.

Wird (3) in (4) eingesetzt, so wird

$$p = \frac{R\vartheta f}{\varepsilon w} \log \left[\frac{1 - \frac{a\xi}{qk\varepsilon\sqrt{2}\, c^0} \cos\left(mt + \frac{\pi}{4}\right)}{1 + \frac{a\xi}{qk\varepsilon\sqrt{2}\, c^0} \cos\left(mt + \frac{\pi}{4}\right)} \right] \tag{5}$$

Nach dem allgemeinen Ansatz für die Polarisation bei sinusförmigem Wechselstrom ist

$$p = \frac{a}{\mathfrak{C}\mathfrak{m}} \sin\left[mt - \left(\frac{\pi}{2} - \psi\right)\right], \tag{6}$$

wo $\mathfrak{C}$ [1]) die Polarisationscapacität bezeichnet.

Die beiden Ausdrücke (5) und (6) sind nun unter zweierlei Voraussetzungen miteinander zu vergleichen, woraus sich verschiedene Folgerungen für die Capacität $\mathfrak{C}$ ergeben. Einmal unter der Annahme, dass die Concentrationsverschiebungen nur klein sind gegen die Anfangsconcentration. Dieser Fall ist im folgenden Abschnitt über die Initialcapacität behandelt. Im vierten Abschnitt wird der allgemeine Fall behandelt, wo die Concentrationsverschiebungen beliebig gross sind.

3. Initialcapacität.

I. Theorie.

Ist der Strom, der durch die Zelle geschickt wird, sehr schwach, so wird

$$\frac{a\xi}{qk\varepsilon\sqrt{2}} \cos\left(mt + \frac{\pi}{4}\right) \text{ klein gegen } c^0,$$

denn links steht die Stromamplitude a im Zähler, d. h. es wird

$$\frac{a\xi}{qk\varepsilon\sqrt{2}c^0} \cos\left(mt + \frac{\pi}{4}\right) \text{ klein gegen } 1,$$

1) $\mathfrak{C}$ entspricht dem C bei Hrn. Warburg, während die bei mir mit C bezeichnete Grösse dort keine Rolle spielt. Meine Bezeichnungen $\mathfrak{C}$ und C stimmen mit denen von Hrn. Wien überein.

Digitized by Google

und wenn man in der Gleichung (5) den log entwickelt, so reducirt er sich auf das erste Glied, und es wird

$$p = p_0 = -\frac{2R\vartheta f a\xi}{\varepsilon^2 w q k\sqrt{2}}\cos\left(mt + \frac{\pi}{4}\right),$$

das ist

$$p_0 = -\frac{2R\vartheta f a\xi}{\varepsilon^2 w q k\sqrt{2}}\sin\left(mt - \frac{\pi}{4}\right). \tag{7}$$

Nach dem allgemeinen Ansatz, Gleichung (6), ist

$$p = \frac{a}{\mathfrak{C} m}\sin\left[mt - \left(\frac{\pi}{2} - \psi\right)\right].$$

Aus dem Vergleich der beiden Ausdrücke folgt, wenn dem p_0 entsprechend hier $\mathfrak{C} = \mathfrak{C}_0$ gesetzt wird

$$\mathfrak{C}_0 = \frac{c^0\sqrt{k}\,q\,\varepsilon^2 w}{2R\vartheta\sqrt{m}\,f} \tag{8}$$

und

$$\psi = \frac{\pi}{4}. \tag{9}$$

Diese Gleichungen stimmen mit den von Hrn. Prof. Warburg für den Fall eines einzigen Elektrolyten abgeleiteten im wesentlichen überein, nur dass in jenem Falle in Gleichung (8) noch n^2 in den Nenner tritt.

Wie man sieht, geht in den Ausdruck für $\mathfrak{C}_0$ die Stromamplitude gar nicht mehr ein. Der Werth der Polarisationscapacität bei schwachen Strömen, der also von der Stromamplitude selbst unabhängig ist, wird nach dem Vorgang anderer Autoren als Initialcapacität bezeichnet.

II. Methode und Versuchsanordnung zur Bestimmung der Initialcapacität und der Phase.

Zur Messung der Polarisationscapacität benutzte ich die Versuchsanordnung von Wien.[1]) Hinter die Zelle wurden in denselben Zweig variable Selbstinductionsrollen geschaltet, durch welche die Capacität der Zelle compensirt wurde. Die anderen Zweige enthielten nur Widerstände.

Ist $m/2\pi$ die Schwingungszahl des Wechselstromes, P die Selbstinduction, so gilt die Beziehung

$$C = \frac{1}{m^2 P},$$

1) M. Wien, Wied. Ann. **42.** p. 611. 1891.

Digitized by Google

wo C die scheinbare Capacität, das ist die Capacität ohne Berücksichtigung der Phasenverschiebung, ist. Dagegen ist

$$\mathfrak{C} = C \cos \psi = \frac{\cos \psi}{m^2 P} \tag{10}$$

die Capacität unter Berücksichtigung der Phasenverschiebung.

Durch Messung von m und P wird also nur C, nicht aber ψ und $\mathfrak{C}$ bestimmt. Nun tritt, wie Wien gezeigt hat[1]), als Folge der Polarisation auch eine Widerstandsvermehrung auf; dieselbe ist

$$\Delta w = m \cdot P \cdot \operatorname{tg} \psi = \frac{\operatorname{tg} \psi}{m C}. \tag{11}$$

Um die Phase ψ zu bestimmen, ist es also auch nothwendig Δw zu bestimmen.

Direct bestimmbar war nur der scheinbare Widerstand bei beliebiger Schwingungszahl

$$w_m = w + \Delta w,$$

wo w der wahre Widerstand ist; dieser konnte nicht direct beobachtet werden. Es blieb also nur eine indirecte Methode zur Bestimmung von w und Δw übrig. Die Theorie verlangt, dass $\psi = \pi/4$, also $\operatorname{tg} \psi = \text{constant} = 1$ ist. Setzt man nur die allgemeinere Beziehung: $\operatorname{tg} \psi = \text{constant} = h$ als erfüllt voraus, so wird bei zwei verschiedenen Schwingungszahlen m_1 und m_2

$$\begin{cases} \Delta w_1 = m_1 P_1 h, \\ \Delta w_2 = m_2 P_2 h; \end{cases} \tag{12}$$

$$\begin{cases} w_1 = w + m_1 P_1 h, \\ w_2 = w + m_2 P_2 h; \end{cases} \tag{13}$$

und daraus

$$h = \frac{w_1 - w_2}{m_1 P_1 - m_2 P_2}; \tag{14}$$

rechts stehen also lauter experimentell bestimmbare Grössen.

Durch die Gleichungen (12) ist nun auch Δw_1 und Δw_2 und durch (13) auch w, der wahre Widerstand, bestimmt. Für eine beliebige andere Schwingungszahl ist

$$\Delta w_x = w_x - w,$$

und Beziehungen, die sich aus der Theorie für Δw ergeben, können auf diese Weise experimentell geprüft werden, insbesondere die Beziehung $h = 1$, denn über den absoluten Werth

1) M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 62. 1896.

Digitized by Google

der Grösse h wurde bei obiger Berechnung gar keine Annahme gemacht. Thatsächlich wurden im Folgenden zur Berechnung von w nicht zwei, sondern sämmtliche Beobachtungen benutzt und nach der Methode der kleinsten Quadrate gerechnet. Als Messinstrument in der Brücke diente das Rubens'sche Vibrationsgalvanometer; dieses wurde auf einen beliebigen unbekannten Ton eingestellt und der Saitenunterbrecher hierauf abgestimmt, was praktisch sehr leicht ist; darauf wurde die Schwingungszahl auf elektrischem Wege bestimmt, und zwar ebenfalls nach einer von Wien[1]) angegebenen Brückenmethode. Im Zweige 1 sind ein Widerstand und eine Capacität parallel geschaltet, im Zweige 2 Widerstand und Capacität hintereinander geschaltet; in 3 und 4 sind einfache Widerstände. Dann gelten die Gleichungen

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{w_4}{w_3} - \frac{w_2}{w_1}, \qquad m^2 = \frac{1}{C_1 C_2 w_1 w_2},$$

wo m das Product aus der Schwingungszahl mit 2π ist.

C_1 und C_2 waren Condensatoren von je 1 Mikrofarad. Die Brücke wurde von vornherein so gestellt, dass $w_4 = 2w_3$ war; w_2 und w_1 waren Rheostaten, in denen gleichzeitig dieselben Stöpsel gezogen wurden, bis der Strom in der Brücke verschwand; dann ist

$$m = \frac{1}{w} = \frac{10^6}{w_{\text{Ohm}}}.$$

Die Selbstinductionen gestatteten eine continuirliche Variation von $22 \cdot 10^5 - 290 \cdot 10^5$. Wurden kleinere Selbstinductionen gebraucht, so wurde im Zweige 2 eine Inductionsrolle dagegen geschaltet; eine einigermaassen sichere Ablesung war noch bis ca. $5 \cdot 10^5$ möglich. Der Brückendraht wurde stets möglichst genau auf die Mitte gestellt, dann subtrahirt sich die Selbstinduction im Zweige 2 einfach von der im Zweige 1. Die Schwingungszahl konnte von ca. 70 bis 500 in der Secunde variirt werden, entsprechend $10^6/m$ von ca. 2500 bis 350.

Die Forderungen der Theorie, die zunächst experimentell geprüft wurden, waren:

Bei constanter Concentration eines Salzes, aber variabler Schwingungszahl, soll nach (8)

$$\mathfrak{C}_0 \sqrt{m} = \text{const.}$$

1) M. Wien, Wied. Ann. **44.** p. 704. 1891.

Digitized by Google

sein, oder, da nach (9) ψ auch constant ist, so muss auch

$$\frac{\mathfrak{C}_0\sqrt{m}}{\cos\psi} = C_0\sqrt{m} = \text{const.} \tag{15}$$

sein. Ferner soll

$$\operatorname{tg}\psi = m C_0 \Delta w = 1 \tag{16}$$

sein, also auch

$$\Delta w\sqrt{m} = \text{const.} \tag{17}$$

Bei verschiedenen Concentrationen der Lösung eines und desselben Metallsalzes soll

$$\frac{C_0\sqrt{m}}{c^0} = \text{const.}$$

sein, und schliesslich soll der absolute Werth von $\mathfrak{C}_0$, wie er sich aus Gleichung (8) berechnet, experimentell bestätigt werden.

III. Versuchsergebnisse.

A. Quecksilber.

Um die Theorie zu prüfen, galt es zunächst, Zellen herzustellen, deren Polarisationscapacität sich zeitlich nicht änderte. Als solche bewährten sich Quecksilberelektroden in einer Lösung von verdünnter Schwefelsäure, die gesättigt war mit Quecksilbersulfat, Hg_2SO_4.

Fig. 1.

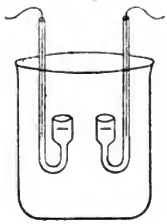


Fig. 2.

Da Schwefelsäure in verschiedenen Concentrationen auch verschiedene Mengen von Quecksilbersulfat löst, so ist es hierbei auch möglich, gesättigte Lösungen von verschiedenem Quecksilbergehalt herzustellen. Die folgende Versuchsreihe wurde gemacht an einer in Fig. 1 dargestellten Zelle, in welche unten Platindrähte als Zuleitungen eingeschmolzen waren.

Digitized by Google

Tabelle I.

Innerer Durchmesser der Zelle ca. 12,5 mm; spec. Gewicht der Lösung ca. 1,09; Quecksilbergehalt nicht bestimmt.

$\frac{10^6}{m}$	$P \cdot 10^{-3}$	w_m in Ohm	C_0 in Mikrof.	Δw in Ohm	$C \sqrt{m} \cdot 10^{13}$	$\Delta w \sqrt{m} \cdot 10^{-9}$	$m C \Delta w$
1129	1055	17,10	1205	0,90	359	27	0,96
1050	975	17,08	1168	0,88	357	27	0,97
885	740	17,00	1056	0,80	357	27	0,95
845	705	17,04	1012	0,84	351	29	1,00
714	550	16,94	946	0,74	355	27	0,98
639	455	16,92	892	0,72	355	29	1,01
507	340	16,82	802	0,62	355	28	0,98

Wahrer Widerstand . . . . . w = 16,2 Ω
Mittelwerth von . . . . $m C \Delta w$ = 0,979
Theoretischer Werth . . . . . = 1,000
Abweichung . . . . . = − 2,1 Proc.

Eine Versuchsreihe mit grösserer Variation der Schwingungszahl, aber ohne Bestimmung der Widerstände in einer ähnlich geformten Zelle ist in Tab. II angegeben.

Tabelle II.

Innerer Durchmesser ca. 8 mm; spec. Gewicht der Lösung 1,05; Quecksilbergehalt 0,289 g in Lösung.

$\frac{10^6}{m}$	C_0 in Mikrof.	$C_0 \sqrt{m} \cdot 10^{13}$
2500	604	120
2230	497	119
1000	366	118
560	278	118
447	254	121

Ferner wurde als Zelle ein Becherglas mit umgebogenen offenen Glasröhren, in die Quecksilber gefüllt wurde, benutzt. (Fig. 2.)

Digitized by Google

Tabelle III.

Innerer Durchmesser 7 mm; spec. Gewicht der Lösung 1,05; Quecksilbergehalt der Lösung 0,289 g in Lösung.

$\frac{10^6}{m}$	$P \cdot 10^{-4}$	w_m in Ohm	C_0 in Mikrof.	Δw in Ohm
2342	975	13,33	561	4,13
1823	657	13,07	505	3,87
1177	351	12,23	393	3,03
936	261	11,95	335	2,75
565	126	11,20	263	2,00
(317)	(53)	(10,55)	(204)	(1,35)

$C_0 \cdot \sqrt{m} \cdot 10^{13}$	$\Delta w \sqrt{m} \cdot 10^{-8}$	$m C_0 \Delta w$
116	854	0,991
118	907	1,070
115	885	1,007
110	899	0,988
111	852	0,946
(115)	(760)	(0,884)

Wahrer Widerstand . . . . . $w = 9{,}196$
Mittelwerth von . . . . . $m C \Delta w = 1{,}004$
Abweichung vom theoretischen Werth = 0,4 Proc.

Die letzte eingeklammerte Messung konnte wegen der Unempfindlichkeit des Vibrationsgalvanometers bei dieser hohen Schwingungszahl nur sehr ungenau sein und ist deshalb bei der Berechnung der Mittelwerthe ausgeschlossen worden.

Um die Abhängigkeit der Capacität von der Concentration des Quecksilbersalzes zu ermitteln, wurden in ein und derselben Zelle nacheinander verschiedene, aber stets gesättigte Lösungen untersucht. Die Zelle war von der in Fig. 1 dargestellten Form, und das Quecksilber wurde stets bis zu derselben Marke eingefüllt, um möglichst gleich grosse Elektrodenflächen herzustellen. Von den Lösungen wurde eine grössere Menge hergestellt und diese quantitativ analysirt. Hr. Rosenheim war so freundlich, vier der in Folgendem angegebenen Analysen in seinem Laboratorium ermitteln zu lassen. Für jede einzelne Concentration wurde $C_0 \sqrt{m}$ bei verschiedenen Schwingungszahlen bestimmt, die zwischen den Grenzen

Digitized by Google

$10^6/m = 500$ bis 2000 variirt wurden. Bei den vier ersten Concentrationen betrugen die grössten Abweichungen von $C_0\sqrt{m}$ in den einzelnen Beobachtungen weniger als 10 Proc. In der Tabelle ist nur der Mittelwerth angegeben. Bei der schwächsten Concentration waren die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen etwas grösser, weil hierbei, um die Initialcapacität zu messen, der Strom sehr schwach gemacht werden musste, und möglicherweise trotzdem bei einigen Beobachtungen die Initialcapacität noch nicht erreicht war, sodass der angegebene Mittelwerth von $C\sqrt{m}/c^0$ vielleicht etwas zu *niedrig* ausgefallen ist.[1])

In der folgenden Tabelle bedeutet c_s die Concentration der Schwefelsäure, wie sie sich aus dem specifischen Gewicht nach den Tabellen von Landolt und Börnstein berechnet, und c^0 die Concentration des Quecksibers, nicht die des Quecksilbersulfats — wodurch aber die Constante $C\sqrt{m}/c^0$ nur um einen Factor geändert wird.

Tabelle IV.

Spec. Gew. der Lösung	c_s g im Liter	c^0 g im Liter	$C_0\sqrt{m} \cdot 10^{13}$	$\frac{C_0\sqrt{m}}{c_0}$. const.
1,105	150,3	0,441	178	404
1,05	73,7	0,289	120	418
unbek.	unbek.	0,233	95,6	419
1,03	44,9	0,159	67,2	420
1,01	8,3	0,056	34,3	613

Wie man sieht, sind für die vier ersten Concentrationen die verlangten Beziehungen erfüllt; für die letzte jedoch nicht[2]); die Abweichung liegt auch nicht in der Richtung der — möglicherweise vorhandenen — Versuchsfehler.

Nun zeigen aber Metalle in Elektrolyten, denen keine Spur des betreffenden Metallsalzes zugesetzt ist, stets auch nur eine endliche Potentialdifferenz und eine messbare grosse Capacität; und zwar kann man dieses sofort nach dem An-

1) Vgl. Abschnitt 4.

2) C. M. Gordon, l. c. kommt zu dem analogen Resultat.

Digitized by Google

setzen der Zelle beobachten, ehe sich also noch chemisch nachweisbare Mengen des Metalles gelöst haben können, während aus der Theorie der Concentrationsketten folgt, dass in diesem Falle die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Lösung ∞ und dementsprechend die Capacität Null sein müsste.

Analoge Abweichungen sind auch bei anderen Arbeiten auf diesem Gebiete beobachtet worden, und sind von verschiedenen Autoren auf verschiedene Weisen erklärt worden. die ich hier nicht näher discutiren will.

Sobald aber die Polarisation einer Zelle mit Elektrolyten *ohne* Metallsalz nicht, wie es die Theorie verlangt, ∞ ist, lässt sich auch nicht erwarten, dass bei Gegenwart von Metallsalz die Beziehung: $C_0 \sqrt{m}/c^0 = \text{const.}$ bis zu beliebig kleinen c^0 erfüllt sein wird.

Vielmehr lässt sich von vornherein vermuthen, dass $C_0 \sqrt{m}/c^0$ für sehr kleine c^0 zu gross wird, indem es sich mit abnehmendem c^0 asymptotisch dem constanten Werthe nähert, den es in einer von Metallsalz freien Lösung hat, und für welchen eine genügende theoretische Erklärung vorläufig noch nicht gefunden ist.

Ich habe versucht, die Capacität von Quecksilberelektroden in verdünnter Schwefelsäure ohne Zusatz von Quecksilbersulfat zu messen. Dies hat Schwierigkeiten, einerseits weil sich die Capacität mit der Zeit stark verändert — sie zeigte in ungesättigten Lösungen stets Abnahme — andererseits, weil sie so klein ist, dass bei den tiefen Schwingungszahlen — und das sind gerade die empfindlicheren Einstellungen — die vorhandenen Selbstinductionen nicht mehr ausreichten.

Ich führe deshalb, um einen Begriff von der Grössenordnung zu geben, nur eine einzige in derselben Zelle gemachte Bestimmung an, die möglichst bald nach dem Ansetzen der Zelle gewonnen wurde.

Tabelle V.

Spec. Gewicht der Lösung	$\frac{10^6}{m}$	C_0 in Mikrof.	$C_0 \sqrt{m} \cdot 10^{13}$
1,05	827	40,8	14.2

Digitized by Google

Also ist die Capacität hier ca. $^1/_9$ derjenigen einer gleichen, aber mit Quecksilber gesättigten Lösung. Ein wenig ändert sich die Capacität des Quecksilbers auch mit der Concentration der Säure, ferner ist der Meniscus bei geringerer Concentration des Quecksilbersalzes gewölbter und darum die Elektrodenfläche ein wenig grösser, als bei stärkeren Concentrationen; sodass ein geringer Theil der Abweichungen in Tab. IV auch diesen Umständen zuzuschreiben ist.

Allgemein ist über die Versuche zu Tab. I, II, III, IV noch zu bemerken, dass die Capacität einer einmal angesetzten Zelle an den einzelnen Tagen wohl etwas schwankte, vielleicht infolge von Temperaturschwankungen[1]), aber innerhalb einiger Tage nie eine stetige Veränderung zeigte.

Zellen, deren Lösungen das specifische Gewicht 1,05 bez. 1,03 hatten, blieben mehrfach monatelang stehen, ohne eine merkliche Veränderung zu zeigen.

Schütteln der Zelle oder Hinzugiessen von frischem Quecksilber in das U-Rohr durch die Lösung hindurch, änderte die Capacität nicht.

Die Beobachtungsreihen zu Tab. IV wurde in vier Tagen hintereinander gemacht; während der einzelnen Tage schwankte die Temperatur nur zwischen 20 und 21,5° C.

Die Stromdichte war mit Ausnahme des einen erwähnten Falles stets so gering gemacht, dass eine weitere Verringerung die Capacität nicht mehr änderte.

Der absolute Werth der Capacität konnte nicht verificirt werden, da zur Berechnung nothwendige Daten fehlen.

B. Silber.

Versuche an Silberelektroden verursachten insofern grosse Schwierigkeiten, als keine Lösung gefunden wurde, in der die Capacität zeitlich constant blieb.

Es wurden Versuche an polirten und an elektrolytisch versilberten Elektroden gemacht; aber sowohl in gesättigter Silberacetatlösung als in verdünnter Nitratlösung sank die Capacität gleich nach dem Ansetzen rapide.

1) Vgl. auch Ende des dritten Abschnittes.

Digitized by Google

Die absoluten Werthe waren viel zu klein, ca. 0,1 bis 0,01 des theoretischen.

Die Beziehungen zur Schwingungszahl konnten nicht ermittelt werden, da sich die Capacität zu schnell änderte; war sie später einigermaassen constant geworden, so waren die von der Theorie verlangten Beziehungen weder in Bezug auf die Schwingungszahl, noch auf die Concentration erfüllt, auch stieg die Capacität mit wachsender Stromdichte.

Wurden die Elektroden vor dem Versuch mit mässig verdünnter Salpetersäure gespült, so wurden viel höhere Werthe der Capacität erreicht, die sich jedoch rasch änderten; auf diese Weise gelang es, auf ca. 0,4 des theoretischen Werthes zu kommen.

Wenn aber zu einer sehr verdünnten Lösung von Silbernitrat etwas Salpetersäure zugesetzt wurde, so hielt sich die Capacität wenigstens während einiger Stunden ziemlich constant, sodass Messungen bei verschiedenen Schwingungszahlen einigermaassen sicher zu machen waren.

Die Elektroden waren Bleche aus käuflichem, reinstem Silber; sie waren an starke Silberdrähte angenietet. Vor jeder Messung wurden sie frisch polirt, die Rückseite und der Ansatzdraht mit Paraffin überzogen, und dann in einem Bade aus Cyansilber und Cyankali elektrolytisch versilbert; bis zu dem Moment, wo sie gebraucht werden sollten. Hierauf wurden sie mit destillirtem Wasser abgespritzt und mit der gleichen Lösung, in der sie untersucht werden sollten, gespült.

Nach jeder Messung wurde dann die Fläche, die durch Schmirgeln und Elektrolyse verändert war, ausgemessen.

Die Zelle war eine dunkle Glasflasche, oben verschlossen durch einen Kork, der in Paraffin ausgekocht war und zwei Löcher zum Durchführen der Ansatzdrähte enthielt. Waren die Drähte durchgeführt und die Elektroden nach Augenmaass parallel gerichtet, so wurden sie durch etwas erwärmtes Paraffin im Kork gefestigt.

Saitenunterbrecher und Vibrationsgalvanometer waren schon vorher aufeinander abgestimmt und die Schwingungszahl bestimmt. Auf diese Weise war die erste Messung meist be-

Digitized by Google

endigt, ehe noch 10 Minuten nach dem Herausnehmen aus dem Versilberungsbade verflossen waren; die in den Tabellen angegebenen Versuchsreihen wurden dann jede in 1—3 Stunden beendigt. Die Constanz der Capacität war recht ungleich; bisweilen hatte sie innerhalb einer Stunde so stark abgenommen, dass ich die Messungen verwerfen musste, ohne dass doch die Elektroden oder die Lösung auch bei noch längerem Stehen eine sichtbare Spur von Verunreinigung oder Zersetzung zeigte; die Elektroden waren vor wie nach der Messung rein weiss; bei derselben Concentration von Silbernitrat und Salpetersäure gelang es ein anderes Mal wieder recht gut Beobachtungen zu machen.

Die für die Versuche geeignete Concentration der Säure habe ich empirisch ermittelt. Bei stärkerer Concentration stieg die Capacität noch während der Versuche, was darauf hinzuweisen schien, dass die Salpetersäure noch Silber löste; dies musste vermieden werden, da sonst die Concentration nicht bestimmt war; bei schwächerer Säure sank die Capacität wiederum zu schnell. Doch hatten kleine Unterschiede in der Concentration der Säure keinen merklichen Einfluss auf die Grösse der Capacität, so war z. B. Tab. VI und VII mit derselben Lösung gemacht, der jedoch im zweiten Falle noch ein wenig mehr Säure zugesetzt war; diese beiden Reihen geben Vorversuche, in denen die Concentration von Säure und Silbernitrat nicht genau bestimmt war.

Da zur Herstellung der Mischung die im Handel übliche reine, concentrirte Salpetersäure verwandt wurde, die also ca. 1,41 spec. Gew. und 68 Proc. Säuregehalt hat, so beträgt die Concentration in Tab. VIII ungefähr 0,128 g-Mol. HNO_3 bei 0,0048 g-Mol. $AgNO_3$. Berücksichtigt man noch, dass die Beweglichkeit des H-Ions weit grösser als die des Ag ist, so sind die der Theorie zu Grunde gelegten Voraussetzungen[1]) hinreichend genau erfüllt.

In den Tab. IX und X ist das Verhältniss noch günstiger.

1) Vgl. Abschnitt 2.

Digitized by Google

Tabelle VI.

Elektrodenfläche 2,56 cm².

$\frac{10^6}{m}$	w_m in Ohm	C_0 in Mikrof.	Δw in Ohm
2348	16,51	708	3,30
588	15,14	314	1,63
362	14,84	262	1,33
$C_0\sqrt{m}\,.\,10^{13}$	$\Delta w\sqrt{m}\,.\,10^{-8}$	$m\,C_0\,\Delta w$	ψ
140	680	0,950	
130	674	0,876	41° 16′
138	699	0,965	43° 58′

Wahrer Widerstand: $w = 13{,}51\ \Omega$

Tabelle VII.

$\frac{10^6}{m}$	w_m in Ohm	C_0 in Mikrof.	Δw in Ohm
2348	15,45	645	3,47
1406	14,67	480	2,69
1073	14,30	422	2,32
589	13,65	304	1,66
452	13,50	263	1,52
$C_0\sqrt{m}\,.\,10^{13}$	$\Delta w\sqrt{m}\,.\,10^{-8}$	$m\,C_0\,\Delta w$	ψ
133	717	0,953	43° 38′
128	718	0,918	
129	709	0,914	
125	690	0,863	
119	714	0,849	40° 30′

Wahrer Widerstand: $w = 11{,}98\ \Omega$

In den folgenden Tabellen sind die Beobachtungen innerhalb jeder einzelnen Reihe in der zeitlichen Reihenfolge angegeben, um eine Beurtheilung der Fehler wegen der zeitlichen Inconstanz zu ermöglichen.

Tabelle VIII.

Concentration 0,8 g $AgNO_3$ + 8 cm³ HNO_3 im Liter.
Elektrodenfläche 0,615 cm².

$\frac{10^6}{m}$	$P\,.\,10^{-4}$	C_0 in Mikrof.	$C_0\sqrt{m}\,.\,10^{13}$	$\frac{2\,C_0\sqrt{m}}{q\,c^6}\,.\,10^{20}$
960	240	384	124	503
2070	736	582	128	519
1450	484	434	114	463

Digitized by Google

Tabelle IX.

Concentration 0,4 g $AgNO_3 + 6$ cm³ HNO_3; Elektrodenfläche 2,46 cm².

$\frac{10^6}{m}$	$P \cdot 10^{-3}$	C_0 in Mikrof.	w_m in Ohm	Δw in Ohm
874	989	742	15,28	1,54
430	375	496	14,98	1,24
2240	4075	1231	16,50	2,76
430	440	410	(15,18)	

$C_0\sqrt{m} \cdot 10^{13}$	$\Delta w\sqrt{m} \cdot 10^{-8}$	$m\, C_0\, \Delta w$	ψ	$\frac{2\, C_0\sqrt{m}}{q\, c^0} \cdot 10^{10}$
251	527	1,32	52° 50′	510
240	604	1,44		491
260	584	1,50	56° 20′	528
205				

Wahrer Widerstand: $w = 13{,}74\ \Omega$.

Tabelle X.

Concentration 0,2 g $AgNO_3 + 6$ cm³ HNO_3; Elektrodenfläche 2,45 cm².

$\frac{10^6}{m}$	$P \cdot 10^{-4}$	C_0 in Mikrof.	w_m in Ohm	Δw in Ohm
431	72	262	14,08	1,86
1185	294	478	15,18	2,94
2007	675	595	16,20	3,98
877	210	366	(15,28)	
431	79	242	(14,48)	

$C_0\sqrt{m} \cdot 10^{13}$	$\Delta w\sqrt{m} \cdot 10^{-8}$	$m\, C_0\, \Delta w$	ψ	$\frac{2\, C_0\sqrt{m}}{q\, c^0} \cdot 10^{10}$
127	860	109	47° 30′	518
139	854	119	49 56	565
133	873	116		545
124				505
116				468

Wahrer Widerstand: $w = 12{,}22\ \Omega$.

Bei noch geringerer Concentration wurden die Versuchsunsicherheiten zu gross, die Resultate bei verschiedenen Versuchsreihen zeigen ganz verschiedenartigen Gang, im allgemeinen wurde $C_0\sqrt{m}/c^0\, q$ noch grösser. Versuche ohne Zusatz von Metallsalz lieferten folgende Tabelle:

Digitized by Google

Tabelle XIa.

Elektrodenfläche 2,56 cm; Concentration 6 cm³ HNO_3 in Lösung ohne $AgNO_3$.

	$\frac{10^6}{m}$	C_0 in Mikrof.	$C_0\sqrt{m}\,.\,10^{13}$
1.	930	52,1	17,0
2.	452	45,7	21,4
3.	930	46,0	15,0
4.	452	42,9	20,1

Vergleicht man das Mittel von 1+3 mit 2 und von 2+4 mit 3, so ergiebt sich:

Tabelle XIb.

$\frac{1}{m}$	C_0 in Mikrof.	$C_0\sqrt{m}\,.\,10^{13}$
930	49,0	16,0
452	45,7	21,0
930	46,0	15,0
452	44,3	20,7

Hierin ist, wie man sieht, C_0 selbst einer Constante näher als $C_0\sqrt{m}$; die Voraussetzungen der Theorie sind ja auch bei diesem Versuch gar nicht erfüllt.

In der letzten Columne der Tab. VIII, IX und X bedeutet c_0 die Concentration des Silbernitrats in Gramm pro Cubikcentimeter, q die Elektrodenfläche. Die Grösse $C_0\sqrt{m}/q\,c^0$ sollte nach Gleichung (8) für sämmtliche Silberversuche eine constante sein. Da in Gleichung (8) c^0 die Concentration in Grammmolecülen bezeichnet, so ist in diesem Falle noch durch das Aequivalentgewicht des Salzes $\mathfrak{A}$ zu dividiren. Die Theorie ergiebt dann:

$$\frac{2\,C_0\sqrt{m}}{q\,c^0} = \frac{w\sqrt{k}\,\varepsilon^2}{f\,R\,\vartheta\,\mathfrak{A}\cos\psi},$$

da ja $\mathfrak{C}_0 = C_0\cos\psi$.

Für Silbernitrat ist:

$$\mathfrak{A} = 169{,}7, \quad k = \frac{0{,}81}{86400}, \quad w = 1, \quad f = 2,$$

bei 18° C.

$$\varepsilon = 9653, \quad R = 829.10^5, \quad \vartheta_{18} = 291, \quad \cos\frac{\pi}{4} = \frac{1}{2}\sqrt{2}.$$

Die Berechnung ergiebt:

$$\frac{2\,C_0\sqrt{m}}{q\,c^0} = 492.10^{-10}.$$

Digitized by Google

Bei frischen Zellen ist also im allgemeinen die Capacität etwas grösser als der theoretische Werth; wo sie kleiner ist, kann dies wohl auf zeitliche Abnahme zurückgeführt werden. Ferner ist $C_0\sqrt{m}$ nicht ganz constant, sondern nimmt etwas zu mit abnehmender Schwingungszahl; der von der Theorie geforderte Werth liegt an der Seite der hohen Schwingungszahlen; $C_0\sqrt{m}/q\,c^0$ nimmt etwas zu mit abnehmender Concentration, ganz analog wie beim Quecksilber. Der theoretische Werth liegt an der Seite der hohen Concentrationen. Die Phase ist in Tab. IX und X zu gross; in Tab. X kann diese Abweichung Versuchsfehlern zuzuschreiben sein, da in Tab. VI und VII die Phase unter denselben Umständen zu klein ausfiel. In Tab. IX hingegen ist diese Abweichung grösser und kann kaum auf Versuchsfehler zurückzuführen sein. Die Capacität unter Berücksichtigung der Phasenverschiebung, also die Grösse

$$\mathfrak{C}_0 = C_0 \cos\psi$$

befolgt die von der Theorie geforderte Beziehung zu der Schwingungszahl recht gut, weil zwar C_0 bei tiefen Schwingungszahlen etwas grösser wird, als es sein sollte, dafür aber ψ dann meist etwas kleiner wird. Dagegen wird $\mathfrak{C}_0$ bei der Concentration 0,4 entschieden zu klein, soweit die Versuche sicher sind. Die Phase konnte meist nur aus den ersten Beobachtungen jeder Versuchsreihe berechnet werden, da der Widerstand mit der Zeit rasch wuchs; soweit es ging, wurde die zeitliche Aenderung bei der Berechnung des wahren Widerstandes berücksichtigt.

Bei der Berechnung des absoluten Werthes wurden für ϑ und k die Werthe bei 18° C. eingesetzt. Thatsächlich lag die Temperatur bei den Versuchen zwischen 12 und 14° C., da aber die genaue Abhängigkeit von k von der Temperatur nicht bekannt ist, ausserdem $\sqrt{k}$ im Zähler, ϑ im Nenner steht, so habe ich diese Aenderung nicht berücksichtigt.

Bei den Quecksilberversuchen ist — da ich stets mit gesättigten Lösungen arbeitete — auch noch c^0 von der Temperatur abhängig; ich habe auch bei Quecksilber stets eine Zunahme der Capacität mit der Temperatur beobachtet. Bei Silber habe ich bei starker Erwärmung auch eine Zunahme

Digitized by Google

der Capacität beobachtet; ob sich aber die Capacität bei allen Temperaturen in derselben Richtung ändert, und ob eine mittlere Differenz von 5° C. schon einen wesentlichen Fehler bedingt, konnte ich bei der Unsicherheit der ganzen Silberversuche nicht ermitteln.

4. Capacität bei stärkeren Strömen.

I. Theorie.

Die Theorie für umkehrbare Elektroden gestattet auch die Abhängigkeit der Polarisationscapacität von der Stromdichte zu berechnen.

Es muss dabei vorausgesetzt werden, dass die Stromdichte j in der Gleichung p. 501 so klein bleibt, dass immer noch das erste Glied der rechten Seite gegen das zweite verschwindet, dass aber j doch hinreichend gross ist, um starke Concentrationsänderungen des Metallsalzes hervorzurufen.

Es ist nach Gleichung (4), p. 503, die Polarisation der Zelle

$$p = -\frac{R\vartheta f}{\varepsilon w}\log\frac{c_0'}{c_i'},$$

worin nach Gleichung (3a) und (3b), p. 503

$$c_0 = c^0 - \frac{a\xi}{qk\varepsilon\sqrt{2}}\cos\left(mt+\frac{\pi}{4}\right),$$

$$c_e = c^0 + \frac{a\xi}{qk\varepsilon\sqrt{2}}\cos\left(mt+\frac{\pi}{4}\right).$$

Setzt man

$$\frac{a\xi}{c^0\sqrt{2}qk\varepsilon} = r, \quad mt+\frac{\pi}{4} = \varphi \tag{18}$$

und entwickelt den log in eine Reihe, so wird

$$p = -\frac{R\vartheta f}{\varepsilon w}2\{r\cos\varphi + \tfrac{1}{3}r^3\cos^3\varphi + \tfrac{1}{5}r^5\cos^5\varphi + \ldots\}. \tag{19}$$

Bei Messungen mit dem Vibrationsgalvanometer kommen nur die Glieder *einer* Periode in Betracht, da das Instrument wesentlich nur auf den Grundton reagirt. Setzt man also

$$p = A_1\cos\varphi + A_2\cos 2\varphi + A_3\cos 3\varphi + \ldots,$$

so geht in die Messung nur allein das Glied

$$p_\varphi = A_1\cos\varphi$$

ein.

Digitized by Google

Der Coefficient A_1 lässt sich aus der Reihe für p ermitteln, indem man die Potenzen des cos einzeln nach Fourier'schen Reihen entwickelt:

$$\cos^{2n+1}\varphi = \cos\varphi\,\frac{2}{\pi}\cdot\int_0^{\pi}\cos^{2n+1}\alpha\cos\alpha\,d\alpha + N,$$

wo N eine Reihe von Gliedern bezeichnet, die cos der Vielfachen von φ enthalten und darum keinen Beitrag zu A_1 liefern:

$$\cos\varphi\,\frac{2}{\pi}\int_0^{\pi}\cos^{2n+1}\alpha\cos\alpha\,d\alpha = \cos\varphi\,\frac{2}{\pi}\int_0^{\pi}\cos^{2n+2}\alpha\,d\alpha$$
$$= \cos\varphi\,\frac{2}{\pi}\cdot\pi\cdot\frac{1.3.5\ldots(2n+1)}{2.4.6\ldots(2n+2)}.$$

Also wird

$$(20)\quad p_\varphi = -\frac{R\vartheta f}{\varepsilon w}4.\left\{\frac{1}{2}r + \frac{1.3}{2.4}\frac{r^3}{3} + \frac{1.3.5}{2.4.6}\frac{r^5}{5} + \ldots\right\}\cos\varphi.$$

Hätte man übrigens statt Gleichung (4) die Gleichung (4a) genommen, die für starke Concentrationsänderungen bei Anwendung zweier gleicher Elektroden nicht gilt, so wäre p zwar anders, aber p_φ wieder dasselbe geworden, da die hinzutretenden Glieder zu A_1 keinen Beitrag geliefert hätten.

Es ist also auch bei starken Strömen, die auf diese Methode gemessene Capacität einer Zelle mit zwei gleichen Elektroden halb so gross, als die Capacität einer Zelle mit einer entsprechenden und einer unendlich grossen Elektrode.

Nach dem allgemeinen Ansatz war

$$p = \frac{a}{\mathfrak{C}m}\sin\left[mt - \left(\frac{\pi}{2} - \psi\right)\right],$$

durch Vergleich mit Gleichung (20) folgt wieder

$$(21)\qquad \psi = \frac{\pi}{4};$$

ausserdem

$$(22)\qquad \mathfrak{C} = \frac{a}{\frac{4mR\vartheta fr}{\varepsilon w}\left[\frac{1}{2} + \frac{1.3}{2.4}\frac{r^2}{3} + \frac{1.3.5}{2.4.6}\frac{r^4}{5} + \ldots\right]}.$$

Für sehr schwache Ströme werden die höheren Potenzen von r verschwindend klein, da r den Factor a, d. i. die

Digitized by Google

Amplitude enthält; und dann wird unter Berücksichtigung der Gleichung

$$C = \frac{\mathfrak{C}}{\cos\psi}$$

$$C = C_0 = \frac{a}{\frac{m R \vartheta f}{\varepsilon w} 4 \cdot \frac{r}{2} \cos\psi} = \frac{\varepsilon c^0 w \sqrt{2}}{m R \vartheta f . 2 . \cos\psi}, \tag{23}$$

das ist die Initialcapacität, auf welche sich alle bisherigen Messungen beziehen.

Allgemein wird aber

$$C = \frac{C_0}{2\left[\frac{1}{2} + \frac{1.3}{2.4}\cdot\frac{1}{3}\left(\frac{a w \varepsilon}{m f R \vartheta C_0}\right)^2 + \frac{1.3.5}{2.4.6}\cdot\frac{1}{5}\left(\frac{a.w.\varepsilon}{m f R \vartheta C_0}\right)^4 + \cdots\right]}, \tag{24}$$

$$\frac{C_0}{C} - 1 = 2\left[\frac{1.3}{2.4}\frac{1}{3}\left(\frac{a w \varepsilon}{m f R \vartheta C_0}\right)^2 + \frac{1.3.5}{2.4.6}\frac{1}{5}\left(\frac{a.w.\varepsilon}{m f R \vartheta C_0}\right)^4 + \ldots\right]. \tag{25}$$

Der Factor

$$s = \frac{\varepsilon w}{m R \vartheta f C_0}$$

ist für dieselbe Schwingungszahl und Concentration constant; d. h. unabhängig von der Amplitude des Stromes.

Die Reihe convergirt für alle Werthe von

$$r = as < 1,$$

aber die Coefficienten convergiren langsam, und eine Berechnung der einzelnen Glieder würde deshalb nicht zum Ziele führen; doch kann man sie mit Hilfe trigonometrischer Reihen in Grenzen einschliessen.

Es ist:

$$\frac{\arcsin r}{r} - 1 = \frac{1}{2}\frac{r^2}{3} + \frac{1.3}{2.4}\frac{r^4}{5} + \frac{1.3.5}{2.4.6}\frac{r^6}{7} + \cdots \tag{26}$$

der Coefficient des Gliedes r^{2n} ist hier:

$$K' = \frac{1.3.5\ldots(2n-1)}{2.4.6\ldots 2n}\frac{1}{2n+1}, \tag{27}$$

der entsprechende Coefficient in der Reihe für $C_0/C - 1$ ist

$$K = \frac{1.3.5\ldots(2n-1)(2n+1)}{2.4.6\ldots 2n(2n+2)}\frac{1}{2n+1}; \tag{28}$$

also ist

$$K = K'\frac{2n+1}{2n+2}. \tag{29}$$

Digitized by Google

Also ist

$$K < K',$$

dagegen

$$K > K' \frac{2n}{2n+1}.$$

Der Coefficient jeder einzelnen Potenz von r in der Reihe für $C_0 / C - 1$ ist also kleiner als in der Reihe für $\arc\sin r / r - 1$.

Wendet man dies zur Berechnung des Restgliedes an, so kann man die Annäherung beliebig weit treiben. Bezeichnet man den Rest vom n^{ten} Gliede an in der Reihe für $C_0 / C - 1$ mit R, und den der anderen Reihe mit R', so ist $R < R'$, also

$$\frac{C_0}{C} - 1 < 2\left[\frac{1.3}{2.4}\frac{r^2}{3} + \frac{1.3.5}{2.4.6}\frac{r^4}{5} + \ldots \frac{1.3.5\ldots(2n-1)(2n+1)}{2.4.6\ldots 2n(2n+2)}\frac{r^{2n}}{2n+1}\right] + 2R',$$

dagegen ist

$$R > \frac{2n+3}{2n+4} R'.$$

Also

$$\frac{C_0}{C} - 1 > 2\left[\frac{1.3}{2.4}\frac{r^2}{3} + \frac{1.3.5}{2.4.6}\frac{r^4}{5} + \ldots \frac{1.3.5\ldots(2n-1)(2n+1)}{2.4.6\ldots 2n(2n+2)}\frac{r^{2n}}{2n+1}\right] + 2R'\frac{(2n+3)}{2n+3}.$$

Setzt man nun für R' seinen Werth

$$R' = \frac{\arc\sin r}{r} - 1 - \frac{1}{2}\frac{r^2}{3} - \frac{1.3}{2.4}\frac{r^4}{5} - \ldots \frac{1.3.5\ldots(2n-1)}{2.4.6\ldots 2n}\frac{r^{2n}}{2n+1},$$

so wird

$$(30)\quad \begin{cases} \dfrac{C_0}{C} - 1 < 2\left[\dfrac{1.3}{2.4}\dfrac{r^2}{3} + \ldots \dfrac{1.3.5\ldots(2n-1)(2n+1)}{2.4.6\ldots 2n(2n+2)}\dfrac{r^{2n}}{2n+1}\right] \\ \quad + 2\left[\dfrac{\arc\sin r}{r} - 1 - \dfrac{1}{2}\dfrac{r^2}{3} - \ldots \dfrac{1.3.5\ldots(2n-1)}{2.4.6\ldots 2n}\dfrac{r^{2n}}{2n+1}\right]. \end{cases}$$

$$(31)\quad \begin{cases} \dfrac{C_0}{C} - 1 > 2\left[\dfrac{1.3}{2.4}\dfrac{r^2}{3} + \ldots \dfrac{1.3.5\ldots(2n-1)(2n+1)}{2.4.6\ldots 2n(2n+2)}\dfrac{r^{2n}}{2n+1}\right] \\ \quad + 2\cdot\dfrac{2n+3}{2n+4}\left[\dfrac{\arc\sin r}{r} - 1 - \dfrac{1}{2}\dfrac{r^2}{3} - \ldots \dfrac{1.3.5\ldots(2n-1)}{2.4.6\ldots 2n}\dfrac{r^{2n}}{2n+1}\right]. \end{cases}$$

Zur Berechnung von C_0 / C bis auf 2 Proc. genügt es, für Werthe von r, die sehr nahe gleich 1, diese Reihen bis zu $n = 3$ zu berechnen, für kleinere Werthe genügt schon

$$2\left[\frac{\arc\sin r}{r} - 1\right] > \frac{C_0}{C} - 1 > 2\cdot\frac{3}{4}\left[\frac{\arc\sin r}{r} - 1\right].$$

Digitized by Google

C_0 / C wurde dann als arithmetisches Mittel aus den beiden Grenzwerthen berechnet. In den Tabellen und Curven ist stets der reciproke Werth C/C_0 angegeben.

II. Methode und Versuchsanordnung.

Wäre es nun möglich, die Stromintensität in absolutem Maasse zu messen, so könnte man dann auch r und also auch C in absolutem Maasse berechnen und mit den Ergebnissen des Experimentes vergleichen. Dies war jedoch bei meiner Versuchsanordnung nicht möglich, denn die Saitenunterbrecher lieferten Wechselströme von allen möglichen Perioden, während bei der Messung der Capacität nur der Strom des Grundtones zur Geltung kam, sodass eine Messung der Stromintensität mittels Dynamometer, welches auf den Gesammtstrom reagirt, zu falschen Resultaten geführt hätte. Es blieb nur übrig, mit dem Vibrationsgalvanometer selbst die Stromintensität zu messen, und damit waren die absoluten Werthe nicht bestimmbar. Die relativen Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt.

Die Stromintensität konnte variirt werden durch den Ballastwiderstand vor der primären Rolle des Inductionsapparates. Nachdem er in beliebiger Weise eingestellt war, wurde nach der gewöhnlichen Methode — durch Aenderung der Selbstinduction und des Widerstandes im Secundärkreise — der Ausschlag des Galvanometers auf Null gebracht und dadurch die Capacität bei dieser, vorläufig noch unbekannten Stromstärke gemessen. Dann wurde in einem der Brückenzweige ein kleiner Zusatzwiderstand gezogen, worauf das Galvanometer einen Ausschlag gab; die Breite dieses Ausschlages, welche mit Fernrohr und Okularmikrometer gemessen wurde, gab ein relatives Maass der Stromstärke; es wurden empirisch die anzubringenden Correcturen bestimmt; sie waren innerhalb jeder einzelnen der folgenden Tabellen sehr klein, sodass sie überhaupt fast in den Grenzen der Versuchsfehler lagen, denn diese sind, wie ich weiter unten discutiren werde, ziemlich grosse.

Bei Zellen mit verschiedenen Concentrationen des Elektrolyten waren die angebrachten Correcturen grösser, sodass ein Vergleich der Columnen x in den Tabellen XII und XIII miteinander etwas unsicherer ist.

Digitized by Google

Der constante Factor, der bei der Messung der Stromintensität auftritt, kann nur aus den Versuchen selbst ermittelt werden. Dies geschah in der folgenden Weise:

Die Reihe für $\arcsin r$ convergirt, wie eine nähere Betrachtung zeigt, für alle Werthe $r \gtreqless 1$, also behält auch die Reihe für C_0 / C für $r = 1$ ihre Gültigkeit. Für Werthe von $r > 1$ wird die Reihe ∞; physikalisch würden die Werthe $r > 1$ negative Concentrationen erfordern, wie sich aus Gleichung (3a) ergiebt; das ist aber eine Unmöglichkeit. In unmittelbarer Nähe von $r = 1$ ändert sich also die Capacität rapide mit der Stromstärke; dies äussert sich praktisch so, dass, wenn die $r = 1$ entsprechende Stromstärke nahezu erreicht ist, eine Compensirung des Brückenstromes ganz unsicher wird und bei einer geringen weiteren Steigerung der Stromstärke das Vibrationsgalvanometer einen breiten Ausschlag giebt, auf welchen eine Aenderung der Selbstinduction und des Widerstandes ohne sichtbaren Einfluss bleiben; dieser Punkt ist einigermaassen sicher bestimmbar.

Es wurden also die höchsten Werthe der Stromintensität aufgesucht, bei denen noch eine Nullstellung annähernd möglich war; hierfür wurde die Ausschlagbreite bei bestimmtem Zusatzwiderstand gemessen; sie sei x', dann ist

$$r' = kx' = 1,$$

also

$$k = \frac{1}{x'},$$

und bei jeder beliebigen anderen Stromintensität ist

$$r = kx = \frac{x}{x'}.$$

Ob wirklich bei der grössten Stromintensität, die noch eine Compensation des Brückenstromes zulässt, der experimentell gemessene Werth C/C_0 den Werth, den die Reihe für $r = 1$ haben kann, nicht überschreitet, ist ein besonders scharfes Kriterium für die Theorie (diese Beziehung wird nicht etwa durch die Art und Weise der Berechnung von k schon von selbst erfüllt); die Berechnung der Reihe giebt für $r = 1$: $C/C_0 = 0{,}500$.

III. Versuchsergebnisse an Quecksilber und Silber.

Die Versuchsunsicherheiten sind im ganzen ziemlich gross. Um den Ausschlag des Galvanometers messen zu können, muss

Digitized by Google

der Saitenunterbrecher sehr gleichmässig arbeiten, und ist er nicht ganz genau abgestimmt, so misst man x zu klein. Ausserdem bewirkt eine kleine Aenderung von C_0, die während der

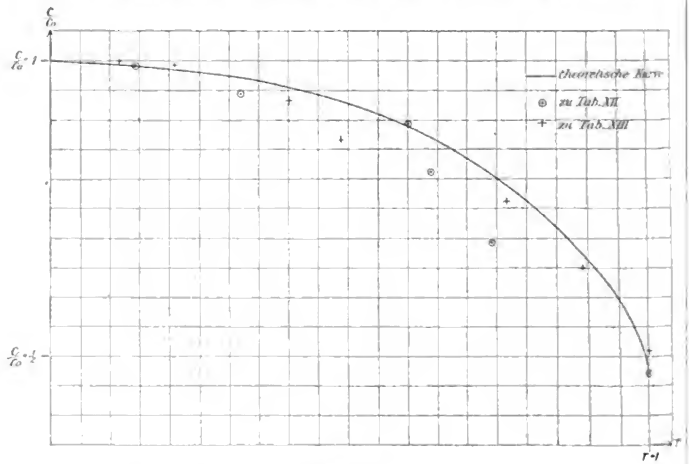


Fig. 3.

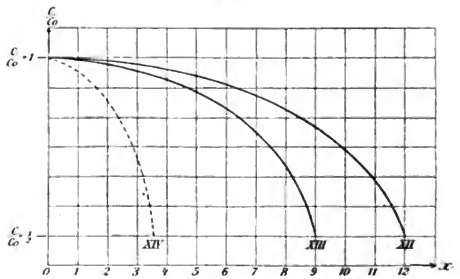


Fig. 4.

Versuche durch irgend einen Umstand eintreten kann, schon eine grössere Aenderung der anderen C, da in r selbst, also auch in k, C_0 in allen Potenzen enthalten ist.

In den folgenden Tabellen bedeutet B den Ballastwider-

Digitized by Google

stand im primären Kreise, x den Ausschlag des Galvanometers, also die relative Stromintensität.

Tabelle XII.

Hg-Zelle, Becherglas; specifisches Gewicht der Lösung 1,05;
Schwingungszahl $\frac{10^6}{m} = 1227$.

B	x corrig.	r	C Mikrof.	$\frac{C}{C_0}$ beob.	$\frac{C}{C_0}$ ber.
40	95,7	0,079	425,2 (C_0)	(1,000)	0,998
20	182	0,145	425	0,995	0,995
10	386	0,318	403	0,945	0,971
5	716	0,600	378	0,88	0,88
4	759	0,636	345	0,81	0,85
3	900	0,741	296	0,70	0,81
2	1200	1,000	210	0,49	0,50

(Curven: Figg. 3 und 4.)

Tabelle XIII.

Dieselbe Zelle; specifisches Gewicht der Lösung 1,03;
Schwingungszahl $\frac{10^6}{m} = 1227$.

B	x corrig.	r	C Mikrof.	$\frac{C}{C_0}$ beob.	$\frac{C}{C_0}$ ber.
40	108	0,119	246 (C_0)	(1,000)	0,998
20	192	0,211	245	0,994	0,985
10	355	0,400	221	0,926	0,952
7	427	0,482	211	0,86	0,92
5	680	0,755	186	0,76	0,81
4	803	0,887	165	0,65	0,65
3	901	1,000	1234	0,51	0,50

(Curven: Figg. 3 und 4.)

Tabelle XIV.

Dieselbe Zelle; specifisches Gewicht der Lösung 1,01;
Schwingungszahl $10^6/m = 1227$.

B	C Mikrof.	$\frac{C}{C_0}$ beob.
extrapolirt	102,2 (C_0)	1,00
40	97,1	0,95
30	94,1	0,92
20	84,0	0,82
15	70,7	0,70
10	51,1	0,50

(Curve: Fig. 4.)

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS
Digitized by Google

Die Silberzellen zeigen qualitativ dieselbe Erscheinung, doch wurden quantitative Messungen sehr unsicher, da sich infolge der starken Ströme auch die Initialcapacität änderte, und zwar wuchs sie während der Versuche und ging dann erst allmählich wieder zurück. Es war deshalb auch nicht möglich, die Grenze für die stärksten Ströme zu erreichen, denn dann änderte sich die Capacität beständig. Eine Berechnung in der obigen Weise war deshalb unmöglich, sodass die folgende Tabelle nur eine ungefähre Uebersicht über das Verhalten giebt:

Tabelle XV.

Silberzelle, Elektrodenfläche 0,60 cm; Concentration ca. 0,2 g $AgNO_3$ + 6 cm^3 HNO_3 in Lösung; Schwingungszahl $10^6/m = 1570$.

B	x	$\frac{C}{C_0}$ beob.
50	21,6	1,00
20	—	0,99
10	105,0	0,96
5	—	0,82
4	201,0	0,71

Dass die Capacität mit wachsender Stromstärke abnimmt, war bisher nur in einem einzigen Falle von Wien[1]) beobachtet: bei Quecksilberelektroden in Lösung von Kochsalz gesättigt mit Calomel. Alle anderen Beobachter haben immer nur den umgekehrten Gang — Zunahme der Capacität mit der Stromdichte — gefunden; allerdings bezogen sich diese Messungen auch zum grössten Theil auf nicht umkehrbare Elektroden. Für feste Metalle ist eine Abnahme der Capacität mit wachsender Stromdichte hier zum ersten Male beobachtet. Es muss bemerkt werden, dass beim Silber die Erscheinung häufig nicht so klar hervortritt; man beobachtet dann beim Uebergange von ganz geringen zu mittleren Stromdichten eine geringe Zunahme der Capacität und erst bei stärkeren Strömen eine *deutliche* Abnahme; dies ist stets der Fall, wenn die Zelle nicht frisch angesetzt ist; bei Silberzellen, die längere Zeit gestanden haben, erhält man überhaupt nur eine Zunahme der Capacität;

1) M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 55. 1896.

Digitized by Google

diese verhalten sich aber auch in allen anderen Beziehungen gar nicht wie umkehrbare Zellen.

Mit der Abnahme der Capacität bei wachsender Stromdichte ist sowohl bei Quecksilber wie bei Silber eine Zunahme des Widerstandes verbunden; dies verlangt ja die Theorie, da auch bei stärkeren Strömen $mC\Delta w = \text{tg}.\pi/4 = 1$ sein muss. Bei Silber trat aber entsprechend einer Zunahme der Capacität bisweilen eine Abnahme des Widerstandes auf. Die Aenderungen des Widerstandes gehen für beide Arten Zellen nach sehr starken Strömen nicht sogleich wieder zurück, sondern verschwinden erst allmählich. Ebenso bewirken allzustarke Ströme bisweilen eine dauernde Veränderung der Capacität, und zwar fand ich bei Quecksilber einige Male eine Abnahme der Capacität, bei Silber eine Zunahme derselben.

Wie man an den drei Versuchsreihen für Quecksilber deutlich sieht, ist die höchste zulässige Stromdichte, bei welcher die Initialcapacität praktisch noch nicht überschritten wird, um so geringer, je geringer die Initialcapacität selbst, je geringer also cet. par. die Concentration des Metallsalzes ist, in Uebereinstimmung mit der Theorie, wie sich aus Gleichung (24) ergiebt. Darum ist es, wie schon früher erwähnt, nicht immer möglich, bei sehr geringen Concentrationen die Initialcapacität zu erreichen, weil bei so geringen Strömen die Beobachtungen zu unsicher werden. Auch von der Schwingungszahl ist diese Stromdichte abhängig; wie es die Theorie verlangt, kann man bei hohen Schwingungszahlen zu grösserer Stromdichte übergehen, als bei tiefen, ohne über die Initialcapacität praktisch hinauszukommen, doch waren quantitative Messungen hierüber nicht möglich, weil sich mit der Schwingungszahl gleichzeitig auch die Empfindlichkeit des Vibrationsgalvanometers bedeutend änderte, also ein Vergleich der Ausschläge bei verschiedenen Schwingungszahlen keinen Vergleich der Stromstärken mehr lieferte.

Die ganz analogen Betrachtungen gelten natürlich für den End- oder Minimalwerth der Capacität.

Digitized by Google

5. Ueber andere Methoden zur Bestimmung der Polarisationscapacität und des wahren und scheinbaren Widerstandes.

Ehe ich noch die in vorliegender Arbeit gegebenen Beobachtungen ausführlich anstellte, verglich ich diese Methode zur Bestimmung der Capacität mit einer anderen, die zuerst von Nernst vorgeschlagen wurde:

Die Polarisationszelle im Zweige 1 wird compensirt durch einen Widerstand mit dahinter geschalteter Capacität im Zweige 2; in den Zweigen 3 und 4 sind nur einfache Drahtwiderstände. Nach dieser Methode hat auch in einer inzwischen erschienenen Arbeit Gordon[1]) Beobachtungen von Polarisationscapacitäten gemacht.

Als Brückeninstrument benutzte ich wiederum das Vibrationsgalvanometer. Die Nullbedingungen bei dieser Versuchsanordnung sind:

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{w_3}{w_4}, \qquad \frac{C_2}{C_1} = \frac{w_3}{w_4};$$

darin kommt also die Schwingungszahl gar nicht vor, soweit sie nicht in die Polarisationscapacität C_1 eingeht. Die Methode konnte wegen der Dimensionen der mir zur Verfügung stehenden Apparate nicht sehr genau sein, gab aber im wesentlichen dieselben Resultate, wie die andere Methode. Ich greife nur eine Beobachtung an einer Quecksilberzelle heraus. C' ist die nach dieser Methode bestimmte Capacität, C die nach der gewöhnlichen Methode bestimmte.

10^6 / m	C' in Mikrof.	C in Mikrof.
665	46,0	47,6

Gordon wandte bei derselben Methode als Brückeninstrument das gewöhnliche Telephon an; dies hat, wie man annimmt, keinen Eigenton; seine Hammer- und Saitenunterbrecher hatten auch keinen reinen Ton; trotzdem erhielt er im Telephon ein scharfes Minimum, und auch wenn er verschiedene Unterbrecher anwandte, lag das Minimum stets an derselben Stelle; daraus zog er den Schluss, dass die Polarisationscapacität unabhängig sei von der Schwingungszahl. Dazu ist zu-

1) C. M. Gordon, l. c.

Digitized by Google

nächst zu bemerken, dass maassgebend für die Messung stets nur die Schwingungszahl ist, auf welche das Brückeninstrument reagirt, und nicht die des Stromunterbrechers; verschiedene Hammer- und Saitenunterbrecher konnten also gar nicht von Einfluss sein, sobald das Telephon doch auf einen einzelnen oder eine Reihe dicht zusammenliegender Töne in ausgesprochener Weise reagirt.

Ich habe nun an der oben benutzten Quecksilberzelle auch eine Beobachtung mit dem Telephon gemacht. Nimmt man an, dass das Gesetz

$$C\sqrt{m} = \text{const.}$$

auch noch für diese hohen Schwingungszahlen gilt, so liess sich, da $C\sqrt{m}$ aus verschiedenen Beobachtungen mit dem Vibrationsgalvanometer bestimmt war, auch umgekehrt die Schwingungszahl des Telephons berechnen. Das Minimum war mässig und ich erhielt als Schwingungszahl des Telephons ca. 3000 Schwingungen pro Secunde. Als ich die Polarisationszelle durch die dahinter geschaltete Inductionsrolle compensirte, konnte ich den Ton im Telephon vollständig zum Verschwinden bringen; doch bewies dies bei den Dimensionen der Apparate wenig für die Schärfe des Minimums; eine Messung konnte nur sehr ungenau sein, ergab aber wiederum ungefähr dieselbe Schwingungszahl.

Auch ein anderer Umstand scheint dafür zu sprechen, dass die Telephoneinstellung nicht auf so sehr hohe Töne geschieht (in der Literatur findet sich meist ca. 10000 angegeben). Ich versuchte zu Beginn der Arbeit nach Wien's Vorgang den wahren Widerstand der Quecksilberzellen mit dem Telephon zu bestimmen; indem dabei angenommen wurde, dass die Schwingungszahl des Telephons so hoch sei, dass Δw dabei nahezu Null ist. Berechnete ich nun mit Hülfe dieser Widerstandsbestimmung das Δw für andere Schwingungszahlen, so ergab sich, dass $\Delta w\sqrt{m}$ nicht constant war, sondern stets nach hohen Schwingungszahlen zu stark abnahm, und dass sich dementsprechend auch die Phase $mC\Delta w = \operatorname{tg}\psi$, sowie die Grösse $\mathfrak{C}\sqrt{m} = C\cos\psi\sqrt{m}$ änderte, während $C\sqrt{m}$, eine von jeder Widerstandsbestimmung unabhängige Grösse, den Forderungen der Theorie entsprach.

Digitized by Google

Derselbe Gang ergiebt sich übrigens auch aus Wien's Beobachtungsreihen an der Quecksilberzelle, und ist nur in einer Tabelle durch einen kleinen Fehler verdeckt.[1]) Berechnet man aus Wien's Beobachtungsreihen die Grössen $\mathfrak{C}\sqrt{m}$ und $C\sqrt{m}$, so zeigt erstere den entsprechenden starken Gang, während letztere einen ganz schwachen Gang im entgegengesetzten Sinne zeigt, sodass also meine eigenen Versuche mit diesen in jeder Beziehung ziemlich gut übereinstimmen. Auch aus diesen Thatsachen würde sich ergeben, dass die Widerstandsbestimmungen mit Telephon an Zellen dieser Art noch nicht hinreichend genaue Werthe liefern, was sich erklären lässt durch die Annahme, dass die Telephoneinstellung auf eine für diese Zwecke noch nicht genügend hohe Schwingungszahl geschieht.

Zur Bestimmung der Phase und des wahren Widerstandes bleibt deshalb nur der früher angegebene indirecte Weg übrig, wenn man nicht, wie Orlich, Differenzbeobachtungen anstellen will.

Macht man mit Hülfe des Vibrationsgalvanometers, welches auf den Grundton des Unterbrechers abgestimmt ist, eine Einstellung, so hört man häufig in einem dem Galvanometer parallel geschalteten Telephon auch den Grundton des Unterbrechers verschwinden in demselben Punkte, wo der Ausschlag des Galvanometers verschwindet. Der Gesammtton des Telephons wird aber an dieser Stelle nicht bedeutend schwächer. Dieses Minimum, welches genau der Schwingungszahl des Unterbrechers entspricht, hat eine ganz andere Lage als das Minimum der eigentlichen Telephontöne, wo das Telephon nahezu geräuschlos ist.

Jedenfalls glaube ich nicht, dass das Telephon mit einiger Sicherheit zur Beobachtung der Polarisationserscheinungen verwandt werden kann.

1) M. Wien, Wied. Ann. 58. p. 54. 1895. Tab. I muss die erste Zeile heissen

N	Δw	C	$nC\Delta w$
535	0,13	1285	0,565

durch ein Versehen steht an der Stelle $\frac{nCw\Delta}{0{,}894}$, wodurch es den Anschein erhält, als sei die Columne $nC\Delta w$ nahezu constant. Das n entspricht dem m in meiner Arbeit.

Digitized by Google

6. Ueber die Messung der Polarisationscapacität in der Lösung eines einzigen Elektrolyten.

Es war anfangs mein Bestreben gewesen, genau den von Hrn. Prof. Warburg behandelten Fall — ein einziger Elektrolyt in Lösung — experimentell zu untersuchen, weil dieser Fall theoretisch streng durchgeführt ist, während dies für das Gemisch zweier Elektrolyte nicht in derselben Weise möglich ist. Eine schon früher erwähnte Schwierigkeit in diesem Falle war die Inconstanz der Elektroden. Aber abgesehen davon, glaube ich, dass es mit den bisher angewandten Methoden und Instrumenten nicht möglich ist, die Untersuchung in einem einzigen Elektrolyten einigermaassen genau durchzuführen.

Sowohl bei der hier, wie bei der von Gordon angewandten Methode ist der Einfluss der Capacität auf die Einstellung um so grösser, je kleiner die Capacität und je kleiner der Widerstand ist; das Product beider ist also für die Empfindlichkeit der Messung maassgebend. Dieses Product wird aber, wie die Berechnung zeigt[1]) in Lösungen eines einzigen Elektrolyten stets sehr gross, sodass bei der relativ geringen Empfindlichkeit der Messinstrumente — optisches Telephon, Vibrationsgalvanometer — hinreichend genaue Messungen nicht möglich sind.

7. Zusammenfassung.

Die Theorie der Polarisation für umkehrbare Elektroden wurde experimentell geprüft für den Fall des Gemisches zweier Elektrolyte mit gemeinsamem Anion in Zellen mit Silber und mit Quecksilberelektroden.

Die Bestätigung erstreckte sich auf folgende sechs Punkte:

1. Die Abhängigkeit der Capacität von der Schwingungszahl.

2. Die Abhängigkeit der Widerstandsvermehrung von der Schwingungszahl.

3. Die absolute Grösse der Phasenverschiebung.

4. Die Abhängigkeit der Capacität von der Concentration des Metallsalzes.

1) Vgl. Inaug.-Diss. Berlin 1899. p. 33.

Digitized by Google

5. Die Abhängigkeit der Capacität von der Stromdichte.
6. Den absoluten Werth der Capacität.

Die Beziehungen 1, 2, 3, 5 wurden für Quecksilber gut, für Silber annähernd bestätigt, 4 dagegen für beide Metalle nur bis zu gewissen Grenzen der Concentration. Punkt 6 konnte nur für Silber bestätigt werden, da für Quecksilber die zur Berechnung nothwendigen Daten fehlen.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Hrn. Prof. Warburg für die Anregung zu dieser Arbeit und für die freundliche Unterstützung, die er mir bei derselben zu theil werden liess, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

(Eingegangen 4. Februar 1899.)

Digitized by Google

3. *Ueber Methoden zur Untersuchung langsamer elektrischer Schwingungen; von Walter König.*

Es handelt sich bei den nachstehenden Untersuchungen um elektrische Schwingungen, die so langsam verlaufen, dass ihre Schwingungsdauer von der Ordnung der Schwingungsdauern der mittleren und tieferen Töne der musikalischen Scala ist. Man erhält solche Schwingungen bekanntlich in offenen Drahtspulen von beträchtlicher Selbstinduction, deren Enden mit grösseren Capacitäten verbunden sind, also z. B. in der Secundärspule eines grösseren Inductoriums, deren Pole man mit den beiden Belegungen einer Leydener Flasche, oder einer Flaschenbatterie verbindet. Für das Studium derartiger langsamer Schwingungen bedarf man nicht der subtileren Methoden, die man zur Untersuchung der schnelleren Schwingungen von Flaschenentladungen anwenden muss; sondern man kommt mit den einfachen Hülfsmitteln aus, deren man sich zur Analyse elastischer Schwingungen zu bedienen pflegt, vorausgesetzt, dass man über Indicatoren verfügt, die den Veränderungen des Stromes oder der Spannung in dem System momentan zu folgen im Stande sind.

Aeltere Methoden.

Bisher sind diese Schwingungen fast ausschliesslich nach der v. Helmholtz'schen Methode des Pendelunterbrechers mit Doppelcontact untersucht worden. Diese Methode hat unstreitig den Vorzug, sehr genau zu sein; aber jeder Versuch giebt bei ihr nur einen einzelnen Punkt der Schwingungscurve. Um die ganze Curve durch eine grössere Anzahl von Punkten festzulegen, bedarf es ebensovieler Wiederholungen des einzelnen Versuches. Nach dieser Methode sind auch in neuerer Zeit wieder Untersuchungen ausgeführt worden.[1]) Die von Colley

1) Vgl. H. Tallquist, Wied. Ann. **60.** p. 248. 1897 und U. Seiler, Wied. Ann. **61.** p. 30. 1897. Vgl. die Umgestaltung der Methode bei J. Bergmann, Wied. Ann. **64.** p. 685. 1898.

Digitized by Google

angegebenen Methoden[1]) — Spiegel- und Gasflammen-Oscillometer — scheinen dagegen keine weitere Verwendung gefunden zu haben. Eine Methode, die mit einem einzigen Versuche die Schwingung in ihrem ganzen Verlaufe photographisch fixirt, ist vor kurzem von Hrn. W. Hess[2]) auf ihre Anwendbarkeit geprüft worden. Hier wurde die elektrische Doppelbrechung in einem Quincke'schen Flüssigkeitscondensator benutzt, um die Spannungen auf den Condensatorbelegungen zu messen; die durch die Doppelbrechung des Schwefelkohlenstoffs hervorgerufenen Verschiebungen eines Interferenzstreifens, auf eine bewegte photographische Platte projicirt, ergaben ein vollständiges Bild der Schwingung. Aber so anschaulich die Resultate dieser Methode sind, so ist sie doch für genauere Messungen nicht recht geeignet. Es erscheinen nur immer wenige Schwingungen auf der Platte verzeichnet. Das liegt einerseits an dem Umstande, dass die Verschiebungen des Interferenzstreifens mit dem Quadrate der Potentialdifferenz abnehmen; andererseits aber bringt die Anwendung des Flüssigkeitscondensators vielleicht auch eine thatsächliche Steigerung der Dämpfung infolge ungenügender Isolirung innerhalb der Flüssigkeit mit sich. Vielleicht würde das von Hrn. Pockels[3]) beschriebene optische Elektrometer, das mit festen Isolatoren arbeitet und dessen Ausschläge der ersten Potenz der Potentialdifferenz proportional sind, genauere Resultate zu erreichen gestatten.

Neben diesen auf quantitative Ergebnisse abzielenden Methoden finden sich einige einfachere Versuche zur Demonstration langsamer elektrischer Schwingungen in der Literatur beschrieben. So empfiehlt Hr. Drude in seiner „Physik des Aethers“[4]) als bequemes Demonstrationsmittel ein von A. M. Mayer angegebenes Verfahren, bei dem man die oscillatorischen Wiederholungen eines Funkens dadurch nachweist, dass man ihn durch ein rotirendes berusstes Papier schlagen lässt. Diese Versuchsanordnung ist zwar sehr ein-

1) R. Colley, Wied. Ann. **26.** p. 432. 1885; **44.** p. 102. 1891.

2) W. Hess, Wied. Ann. **66.** p. 980—998. 1898.

3) F. Pockels, Verhandl. der Naturf.-Vers., Braunschweig 1897. p. 56.

4) P. Drude, Physik des Aethers, p. 348. 1894; A. M. Mayer, Sill. Journ. (3) **8.** p. 436. 1874.

Digitized by Google

fach, aber insofern nicht ganz beweiskräftig, als man den Funkenspuren nicht anzusehen vermag, ob man es mit oscillatorischen, d. h. abwechselnd entgegengesetzt gerichteten Entladungen, oder mit wiederholten gleichgerichteten Entladungen zu thun hat. Will man nach dieser Methode die langsamen Oscillationen in der Secundärspule eines Inductoriums nachweisen, so muss man die Funkenstrecke in die eine der beiden Zuleitungen zwischen Spule und Condensator legen. Der Versuch gestaltet sich sehr einfach nach folgendem Schema (Fig. 1):

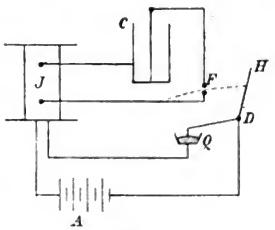


Fig. 1.

J ist das Inductorium; von den Polen der Secundärspule geht eine Leitung nach der äusseren, eine andere nach der inneren Belegung einer, oder einiger nebeneinander geschalteter Leydener Flaschen (*C*). In der letzteren Zuleitung befindet sich die kleine Funkenstrecke *F*, deren Kugeln vertical übereinander stehen. *A* ist die Accumulatorenbatterie, deren Strom die primäre Spule durchläuft und durch einen Hebelausschalter *H D Q* unterbrochen werden kann. *D* ist der Drehpunkt eines leichten Winkelhebels aus Stahldraht; der eine Hebelarm taucht mit umgebogener Spitze in das Quecksilbernäpfchen *Q* und schliesst dadurch den Strom, der dem Hebelarm in *D* zugeführt wird; der andere Hebelarm steht schräg nach oben und wird, wenn der Hebel umgelegt wird, von einem Sperrhaken festgehalten. Diesen Hebelausschalter stellt man so unter die Funkenstrecke, dass bei geschlossenem Strom das Ende des Hebelarmes *H* ein wenig höher als die Funkenstrecke liegt. Ein langer schmaler Papierstreifen wird mit seinem einen Ende an diesem Hebelarm befestigt und horizontal zwischen der Kugel der Funkenstrecke entlang geführt. Man kann durch Stützen auf der anderen Seite der Funkenstrecke seine horizontale Lage sichern. Schlägt man nun den Hebel schnell herum, so zieht er das Papier durch die Funkenstrecke hindurch, während er zugleich den primären Strom unterbricht. Man erhält dann einige — 4 bis 5 —

Digitized by Google

sehr feine Löcher, die in ziemlich gleichen, nicht unbeträchtlichen Abständen aufeinander folgen; z. B. betrug bei einem Versuche die mittlere Entfernung zweier Funken voneinander 1 cm. An der oben citirten Stelle schlägt Hr. Drude aber im Anschluss an A. M. Mayer eine andere Anordnung des Versuches vor; darnach soll die Funkenstrecke nicht in der einen Zuleitung, sondern parallel zum Condensator liegen. Führt man den Versuch nach diesem, durch Fig. 2 verdeutlichten Schema aus, so erhält man ein ganz anderes Resultat. Der Papierstreifen zeigt eine grosse Anzahl kräftigerer Löcher mit stark aufgeworfenen, etwas angesengten Rändern, die in weit kürzeren Abständen aufeinander folgen, als bei der ersten Versuchsanordnung. Zur Erklärung der Erscheinung braucht man sich nur die Rolle zu vergegenwärtigen, die der Funke bei den beiden Versuchsanordnungen spielt. In dem ersten Falle ist er wirklich die Brücke, über die die langsamen Schwingungen des Inductoriums in die Flasche strömen. Im zweiten Falle dagegen bildet der Funke eine directe Brücke zwischen den beiden Belegungen; in ihm gleichen sich daher die auf den Belegungen angesammelten Elektricitäten vollständig und in einer gegen die langsamen Schwingungen des Inductoriums ganz ausserordentlich kurzen Zeit aus. Der aus dem Inductorium kommende langsame Ladungsstrom, der ohne die Entladung die Flasche allmählich auf noch höhere Potentiale geladen haben würde, bleibt auch nach der Entladung bestehen und wird die Flasche von neuem laden, in demselben Sinne wie vorher, bis wieder ein Funke auftritt, und diese gleichgerichteten Funken werden solange aufeinander folgen, bis der Ladungsstrom nicht mehr im Stande ist, die Flasche auf die für die gegebene Schlagweite erforderliche Potentialdifferenz zu laden. Dann wird an Stelle der Entladungen eine langsame Schwingung zwischen den Condensatorbelegungen durch die Spule hindurch auftreten und in dieser der letzte Rest der ursprünglich vorhandenen elektrischen Energie sich allmählich verzehren. Dass die Vorgänge bei einer zur

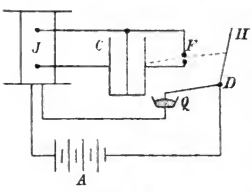


Fig. 2.

Digitized by Google

Capacität parallel geschalteten Funkenstrecke diesen Verlauf nehmen müssen, folgt ohne Zweifel aus den auf den gleichen Fall bezüglichen Aufnahmen, die Hr. W. Hess in seiner oben genannten Arbeit unter Nr. 5—7 der Figurentafel veröffentlicht hat. Auch andere weiter unten zu besprechende Methoden lassen sich benutzen, um die Richtigkeit der hier gegebenen Darstellung des Vorganges zu bestätigen. Für die langsamen Schwingungen des Inductoriums beweisen also die nach Fig. 2 gewonnenen Funkenbilder durchaus nichts, obwohl sie ganz den Eindruck machen, als ob man es mit einer längeren Folge gleichmässiger Oscillationen zu thun hätte; denn die Löcher folgen sich in nahezu gleichem Abstande und rücken erst am Ende der ganzen Bahn etwas weiter auseinander. Dieser letztere Umstand, den schon A. M. Mayer hervorhebt, spricht allerdings von vornherein gegen den oscillatorischen Charakter der Erscheinung. Oscillatorisch ist natürlich jede einzelne dieser gleichgerichteten Partialentladungen, nur sind diese Oscillationen zu schnell, als dass die langsame Bewegung des Papieres sie aufzulösen vermöchte. Nach Fig. 1 dagegen erhält man in der That die langsamen Schwingungen des Inductoriums, doch ist der Versuch wenig demonstrativ, da die Wirkungen *dieser* Funken sehr schwach sind.

Funkenbilder langsamer Schwingungen.

Besser ist es, den nach Fig. 1 erzeugten Funken direct für das Auge zu zerlegen, entweder indem man ihn in einem langsam rotirenden Spiegel betrachtet, oder indem man ihn mit einer rotirenden Linsenscheibe[1]) auf einen Schirm projicirt, oder endlich, indem man die Funkenstrecke selbst in Bewegung setzt, sei es, dass man sie an einem schwingenden Pendel befestigt, oder mittels einer Rotationsmaschine im Kreise herumführt. Der Anblick des bewegten Funkens oder Funkenbildes lässt seinen oscillatorischen Charakter unmittelbar erkennen.[2]) Genauer lassen sich die Einzelheiten natürlich studiren, wenn man den Funken, wie es für schnellere Schwingungen schon oft ausgeführt ist, photographisch fixirt.

1) Vgl. G. Klinkert, Wied. Ann. **65**. p. 851. 1898.

2) Vgl. die entsprechende Anwendung von Geissler-Röhren bei R. Colley, Wied. Ann. **44**. p. 109. 1891.

Digitized by Google

Fig. 3 giebt ein derartiges Funkenbild einer langsamen Schwingung wieder. Das hierfür, sowie für alle übrigen Versuche benutzte Inductorium war ein Inductorium mittlerer Grösse von Keiser & Schmidt (nominelle Maximalfunkenlänge 20 cm). Der Strom im primären Kreise betrug 10 Amp. Der an die Pole des secundären Kreises angehängte Condensator bestand aus zwei grossen, parallel geschalteten Leydener Flaschen aus sehr dickem Glase. In die Zuleitung von dem einen Pol der Secundärspule zur inneren Belegung war die Funkenstrecke eingeschaltet; der Funke sprang zwischen Messingspitzen über, die vertical in 0,6 mm Entfernung übereinander standen. Ein grosses photographisches Objectiv entwarf von diesem Funken ein ca. 5 mal vergrössertes Bild auf eine photographische Platte, die an

Fig. 3.

einem Fallpendel befestigt war. Dieses Fallpendel, von dem im Folgenden noch weiterer Gebrauch gemacht werden soll, besteht aus einem starken vierkantigen Eisenstabe, der direct, und ausserdem durch zwei seitliche Versteifungen, mit einem starken horizontalen Querstück als Drehungsaxe verbunden ist. Diese Axe läuft zwischen Spitzen und die ganze Vorrichtung wird von einem starken eisernen Arme getragen, der mit Schraubzwingen an einem hölzernen dreibeinigen Stativ befestigt ist. Letzteres steht mit Gegengewichten belastet auf dem Experimentirtische. An seinem unteren Ende trägt die Pendelstange eine schwere Zinkplatte, 26 cm lang, 10 cm hoch, die mit ihrer vorderen ebenen Fläche mit Hülfe von drei ihre Stellung fixirenden Druckschrauben genau vertical und der Schwingungsebene des Pendels genau parallel gestellt werden kann. An diese Platte wurde mit federnden Klammern die Kassette mit der photographischen Platte befestigt. Unter das Pendel wurde der schon erwähnte Hebelausschalter gesetzt, der von einem an dem Pendel befestigten Arme während des Falles umgeschlagen wurde. Die Einstellung auf den

Digitized by Google

richtigen Zeitpunkt der Unterbrechung geschah einfach durch Verschiebung des Hebelausschalters auf dem Tische. Da das Pendel frei im Zimmer hing, musste für die Aufnahmen der ganze Raum verdunkelt werden. Die vom Funken verbreitete allgemeine Erleuchtung übte auf die Platte neben der kräftigen Wirkung des Funkenbildes keinen merklichen Einfluss. Es könnte praktischer und bequemer erscheinen, die Funkenstrecke am Pendel zu befestigen und während der Bewegung auf einer ruhenden Platte mit einem photographischen Apparate aufzunehmen. Versuche dieser Art ergaben aber, dass der Luftzug bei der Bewegung der Funkenstrecke die regelmässige Ausbildung des Funkens stört. Aus diesem Grunde wurde die beschriebene Anordnung vorgezogen.

Fig. 4.

Das Funkenbild, Fig. 3, zeigt auf das deutlichste, wie sich die langsamen Schwingungen des Inductoriums durch die Funkenstrecke hindurch vollziehen, nachdem durch einen ersten, bei höherer Spannung auftretenden Funken die Isolation durchbrochen und die Brücke zwischen Spule und Condensatorbelegung geschlagen ist. Die Funkenstrecke kann, wie es scheint, ihre Leitungsfähigkeit auch dann beibehalten, wenn der Strom im Verlaufe der Schwingung momentan erlischt, indem er sein Zeichen wechselt. Doch zeigt sich im allgemeinen bei den späteren Schwingungen, bei manchen Aufnahmen auch bei allen Schwingungen (Fig. 4), unmittelbar nach dem Erlöschen des Stromes ein neuer Funke als Einleitung der nächsten halben Schwingung.

Während der Schwingung erscheint die Luft der Funkenstrecke auf den photographischen Aufnahmen dunkel. Bei subjectiver Betrachtung des Funkens im rotirenden Spiegel oder mit der Linsenscheibe sieht man aber, dass die Funkenstrecke von einem rothen Schein erhellt ist, der von der Anode ausgeht und von der Kathode durch einen dunkelen Raum

Digitized by Google

getrennt ist. Photographisch wirksam genug ist nur die an den Elektrodenspitzen auftretende concentrirtere Lichtentwickelung. Dadurch, dass diese an der Kathode sehr viel stärker ist als an der Anode, erhalten diese Funkenbilder den scharf ausgeprägten oscillatorischen Charakter.

Man könnte die Funkenbilder, wie sie in Figg. 3 und 4 für entgegengesetzte Richtungen des Inductionsstosses abgebildet sind, benutzen, um die Dauer der elektrischen Schwingungen zu messen, indem man die Geschwindigkeit des Pendels im Augenblick der Aufnahme auf irgend einem Wege ermittelt. Aber die Methode ist unbequem wegen des Arbeitens im verdunkelten Raume; auch bedingt die Einführung der Funkenstrecke in den die beiden Belegungen verbindenden metallischen Schliessungskreis eine Beeinflussung der Schwingungen, zum mindesten in Form einer Vermehrung der Dämpfung. Man erhält eine in dieser Beziehung einwandsfreie, und dabei viel bequemere Methode, wenn man als Indicator der elektrischen Schwingung Lichtenberg'sche Figuren benutzt, die von den wechselnden Spannungen auf den Belegen des Condensators erzeugt werden; dabei sind die Belege mit den Enden der Secundärspule direct, ohne Unterbrechung durch eine Funkenstrecke verbunden.

Lichtenberg'sche Figuren.

Auf den zusammengesetzten Charakter der durch oscillirende Ladungen hervorgebrachten Lichtenberg'schen Figuren hat zuerst Hr. v. Bezold hingewiesen.[1]) Man kann ausgezeichnete Figuren dieser Art mit Hülfe der schon vorher benutzten Verbindung eines Inductoriums mit einer oder mehreren Leydener Flaschen erzeugen. Man verbindet die beiden Belege direct mit den Polen der Secundärspule; man verbindet die Metallunterlage eines grösseren Harzkuchens mit dem einen Beleg, eine Metallspitze, Stricknadel oder dergl. mit dem anderen Belege, schliesst den primären Strom, setzt dann die Spitze auf den Harzkuchen, unterbricht den primären Strom und bestäubt nach Abheben der Spitze mit Schwefelmennigepulver. Man erhält eine ganze Anzahl (bis zu 4) ineinander

1) W. v. Bezold, Pogg. Ann. **140.** p. 145—159. 1870.

Digitized by Google

steckender gelber Strahlenkränze, die durch rothe Zwischenräume voneinander getrennt sind. Bei den hier vorliegenden, sehr langsamen elektrischen Schwingungen lässt sich sehr leicht zeigen, dass diese Staubfiguren durch die zeitlich aufeinander folgenden, im Vorzeichen wechselnden und an Stärke abnehmenden Ladungen der Flaschen hervorgebracht werden. Man braucht zu dem Ende die Figuren statt auf einer ruhenden, nur auf einer passend bewegten Harzschicht zu erzeugen, etwa auf einem runden, in der Mitte durchlochten Harzteller, den man auf der Centrifugalmaschine in gleichmässige Rotation versetzt. Die untere metallische Belegung des Harztellers steht, zusammen mit dem einem Pol des Inductoriums, mit der Erde in Verbindung. Der andere Pol ist mit einer Metallspitze verbunden, die der rotirenden Scheibe auf möglichst geringe Entfernung genähert wird. Die Art der so entstehenden Figuren wird durch die Figg. 5 und 6 verdeutlicht, die zwei, unter gleichen Verhältnissen, aber bei verschiedener Richtung des primären Stromes erhaltene Staubbilder in verkleinertem Maassstabe wiedergeben. Beide lassen eine regelmässige Folge von 6—7 Staubfiguren von abwechselndem Vorzeichen und abnehmender Stärke erkennen, im ersten Fall (5) beginnt die Schwingung mit einer negativen, im zweiten Fall (6) mit einer positiven Ladung der Flaschen. Allerdings könnte man bei Betrachtung der ersten 3—4 Halbschwingungen über das Vorzeichen der Ladungen ungewiss sein; denn die den stärkeren Ladungen entsprechenden Staubfiguren sind auch unter diesen Umständen ihrer Entstehung keine einfachen Figuren. Aber die letzten, von schwächeren Ladungen hervorgebrachten Figuren lassen durch ihr einfaches Aussehen als gelbe Sterne oder rothe Flecke über die Vorzeichenfolge keinen Zweifel. Die Eigenthümlichkeit der stärkeren Figuren lässt sich dann dahin charakterisiren, dass jede Figur innerhalb des breiten, von der Flaschenladung bedingten Hauptfeldes ein schmales, strichförmiges Feld von entgegengesetztem Vorzeichen aufweist.

Diese Besonderheit der Figuren findet eine einfache Erklärung in dem Umstande, dass der rotirende Harzteller nach der Elektrisirung noch einige Male unter der nunmehr unelektrischen und mit der Erde in Verbindung stehenden Spitze

Digitized by Google

Fig. 5.

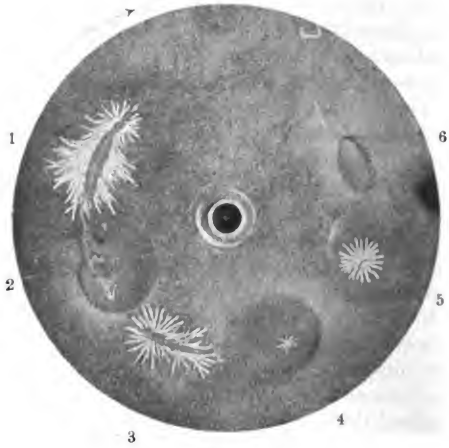


Fig. 6.

Digitized by Google

vorbeigeführt wird. Dabei wirken die auf der Harzoberfläche ausgebreiteten elektrischen Ladungen influencirend auf die Spitze und bewirken einen, natürlich schwächeren Uebergang von entgegengesetzter Elektricität von der Spitze auf die Platte. Die Richtigkeit dieser Erklärung liess sich in einfachster Weise prüfen, indem man statt der Centrifugalmaschine das schon erwähnte Fallpendel benutzte. Die zur Aufnahme der Staubfiguren bestimmten, mit einer Schicht von Colophoniumkitt bedeckten Glas- oder Metallplatten, von rechteckiger Gestalt, wurden an die am unteren Ende des Pendels befindliche Zinkplatte mit federnden Klammern angeklemmt. Die Metallmassen des Pendels wurden mit dem einen Pole des Inductoriums leitend verbunden, sodass die Zinkplatte als metallische Unterlage für die Harzschicht bei der Erzeugung der Figuren diente. Die mit dem anderen Pole verbundene Spitze wurde so aufgestellt, dass die isolirende Fläche dicht an ihr vorbeistrich, wenn das Pendel durch seine Ruhelage hindurchging und dabei den primären Strom mit Hülfe des Hebelausschalters unterbrach. Entfernte man bei dieser Versuchsanordnung die Spitze, nachdem das Pendel einmal an ihr vorbeigegangen war, so erhielt man durchaus einfache Figuren auf der Platte. Liess man aber das Pendel noch ein oder mehrere Male an der abgeleiteten Spitze vorbeischwingen, so entwickelten sich innerhalb der grossen Hauptfiguren die kleinen, strichförmigen Figuren von entgegengesetztem Charakter, wie in den Figg. 5 und 6.

Verfeinerung der Methode der Staubfiguren.

Die Methode lässt sich so umgestalten, dass sie zur Messung der Schwingungsdauern brauchbar wird. Dazu sind allerdings die mit einer Metallspitze erzeugten Figuren nicht verwendbar, weil sie gewissermaassen nach allen Seiten verspritzt sind und keine genügend scharfen Grenzen aufweisen. Man erhält scharf begrenzte, zur Messung brauchbare Staubbilder, wenn man die Elektricität der isolirenden Schicht nicht durch eine Metallspitze, sondern durch einen schlechten Leiter zuführt, der die isolirende Schicht direct berührt, z. B. durch einen einige Centimeter langen Strohhalm, der bei der Bewegung der Platte über die Lackschicht hinwegstreicht. Die

Digitized by Google

Elektricität haftet dann im wesentlichen nur an den direct berührten Stellen der Lackschicht; beim Bestäuben erscheint also die Spur des Strohhalms auf der Platte als eine Folge von abwechselnd gelben und rothen Strichen. Für die stärkeren Anfangspotentiale sind diese Striche seitlich etwas verbreitert. Statt der dickeren Schichten von Colophoniumkitt empfiehlt es sich, für diese Versuche Metallplatten mit einem dünnen Ueberzug von Asphaltlack zu verwenden. Fig. 7 giebt derartige mit dem Fallpendel erhaltene Strichbilder in etwas verkleinertem Maassstabe wieder. Hier sind die Striche scharf begrenzt, man kann mit beträchtlicher Genauigkeit die Strecken vom Beginn oder der Mitte eines Striches bis zum Beginn oder der Mitte eines der folgenden Striche

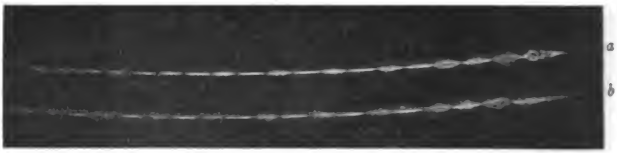


Fig. 7.

ausmessen, und daraus die Schwingungsdauer der elektrischen Oscillationen berechnen, wenn man noch durch irgend ein Mittel die jeweilige Geschwindigkeit des Pendels feststellt. Diese beiden Bestimmungen lassen sich zu einer einzigen vereinigen durch folgenden Kunstgriff. Man befestigt ein kleines Stückchen eines Strohhalmes als Schreibstift an der Zinke einer Stimmgabel von bekannter Schwingungszahl, die in einen Griff aus Hartgummi eingeschraubt, und mit diesem auf einem passenden Lager festgeklemmt ist. Der Stiel der Stimmgabel wird mit dem einen Pol des Inductoriums, bez. der inneren Belegung der Flaschen verbunden, während das Pendel mit der äusseren Belegung in Verbindung steht. Lässt man nun die Spitze dieses Strohhalmes, nachdem man die Gabel angeschlagen hat, über die Lackschicht hinwegstreichen, während das Pendel zugleich den primären Strom unterbricht, so zeichnet die Spitze die elektrischen Ladungen nicht auf einer geraden, sondern auf der der Schwingungszahl der Stimmgabel ent-

Digitized by Google

sprechenden Wellenlinie auf. Fig. 8 giebt eine derartige Aufnahme ebenfalls in verkleinertem Maassstabe wieder.[1]) Hier kann man unmittelbar abzählen, wie viel Stimmgabelschwingungen auf eine elektrische Schwingung fallen; man ermittelt so die Schwingungsdauer der elektrischen Oscillationen in Viel-

Fig. 8.

fachen der Schwingungsdauer der Stimmgabel und ist auf diese Weise unabhängig von der Geschwindigkeit des Pendels, die ja für die ganze Länge der aufgenommenen Curven nicht constant und ausserdem vielleicht für verschiedene Aufnahmen nicht völlig gleich ist.

Photographische Fixirung der Spannungsschwankungen.

Bevor ich auf Anwendungen dieser Methode eingehe, möchte ich erwähnen, dass man ähnliche Strichbilder langsamer elektrischer Schwingungen auch auf photographischen Trockenplatten erhalten kann, indem man sie, an Stelle der lackirten Glas- oder Metallplatte, an dem Pendel befestigt, die Strohhalmspitze über sie hinwegstreichen lässt, natürlich in verdunkeltem Zimmer, und sie dann entwickelt, wie eine gewöhnliche photographische Aufnahme. Die an der Strohhalmspitze bei höheren Spannungen auftretenden Lichtbüschel wirken auf die Platte da, wo die Spitze die Platte berührt, und zwar wirken die negativen Büschel stärker als die positiven, sodass man auch an diesen sonst gleichartigen Strichen den oscillatorischen Charakter der Erscheinung aus der wechselnden Breite des Striches erkennen kann. Fig. 9 stellt die Copie zweier derartiger Aufnahmen dar, in 9a beginnt die Schwingung mit negativer, in 9b mit positiver Ladung der mit dem Strohhalm verbundenen Flaschen-

1) Ich muss bemerken, dass diese Curven in Wirklichkeit viel schärfer sind, als sie in der Reproduction erscheinen.

Digitized by Google

Fig. 11.

Fig. 10.

Fig. 9.

Digitized by Google

belegung. Fig. 10 stellt eine in gleicher Weise mit schwingender Stimmgabel ausgeführte Aufnahme vor, bei der die Schwingung mit negativer Ladung beginnt. Dass die hier gegebene Bestimmung des Vorzeichens der Ladung zutreffend ist, erkennt man am besten, wenn man verfolgt, wie sich diese schmalen Strichfiguren aus den grossen und breiten Figuren entwickeln, die bei Anwendung einer ganz metallischen Zuleitung auf der photographischen Platte entstehen. Fig. 11 ist dadurch gewonnen, dass nicht ein Strohhalm, sondern ein feiner Messingdraht über die Platte hinwegstrich. Hier sind die breiten intensiven Lichtwirkungen des negativen Büschels und die weit verästelten positiven Figuren auf das deutlichste von einander unterschieden und man sieht, wie sie bei abnehmender Spannung in die einfacheren Strichfiguren von abwechselnder Breite übergehen.

Aber diese photographische Methode ist viel unempfindlicher als die Bestäubungsmethode. Man erkennt das unmittelbar daran, dass die Zwischenräume zwischen den positiven und negativen Strichen im Verhältniss zur Länge der Striche bei der photographischen Methode (Fig. 9) sehr viel grösser sind, als bei der Bestäubungsmethode (Fig. 7). Praktisch brauchbar für die Messung von Schwingungsdauern ist schliesslich nur die Bestäubungsmethode. Diese aber lässt sich in der That zu einer für mancherlei Zwecke höchst brauchbaren und bequemen Untersuchungsmethode gestalten, da sie bei geeigneter Ausführung eines erheblichen Maasses an Empfindlichkeit und Genauigkeit fähig ist.

Empfindlichkeit der Bestäubungsmethode.

Was zunächst die Empfindlichkeit anbelangt, so verstehe ich darunter den kleinsten Potentialbetrag, den die Methode noch aufzuzeichnen gestattet. Diese Empfindlichkeit ist um so grösser, je dünner die Lackschicht gewählt wird, die den Schreibstift der mit dem einen Pol verbundenen Stimmgabel von der mit dem anderen Pol verbundenen Metallplatte des Pendels trennt. Dass es möglich ist, auf diese Weise auch geringere Spannungen aufzuzeichnen, folgt schon aus dem Umstande, dass trotz der starken Dämpfung, der die Schwingungen des Inductoriums unterliegen, doch bei genügend dünner Lack-

Digitized by Google

schicht zehn und mehr ganze Schwingungen auf der Platte sich erhalten lassen. Um die Grenze der Leistungsfähigkeit der Methode in dieser Beziehung zu ermitteln, wurden Stimmgabel und Pendel direct mit einer Wechselstromquelle von bekannter effectiver Spannung verbunden. Die Wechselstromspannung des städtischen Leitungsnetzes in Frankfurt a./M. gab, mit ihren 120 Volt direct an den Apparat gelegt, sehr deutliche Strichbilder und Stimmgabelcurven. Desgleichen waren die Bilder noch vollkommen deutlich nach Heruntertransformirung der Spannung auf 36 Volt. Doch muss ich dabei bemerken, dass es bei so niedrigen Spannungen nicht genügt die Lackschicht einfach zu bestäuben; man sieht dabei im allgemeinen von den Figuren nur schwache Andeutungen. Erschüttert man aber die Platte durch Klopfen, so treten die Figuren scharf hervor. Auch empfiehlt es sich, den Strohhalm etwas anzufeuchten. Bei 36 Volt ergaben die Aufzeichnungen folgendes: Die gelben und rothen Striche waren 13 mm lang, während die Länge einer ganzen Welle, d. h. der Abstand von der Mitte eines gelben Striches bis zur Mitte des nächsten gelben Striches, 29 mm betrug. Von der ganzen positiven oder negativen Potentialschwankung war also noch der grösste Theil, nämlich $13/14{,}5 = 0{,}896$ zur Aufzeichnung gekommen. Eine Stimmgabelaufnahme gab für die ganze Periode 9,3 Stimmgabelschwingungen, während der gelbe Theil 4 Stimmgabelwellen lang war; das giebt für obiges Verhältniss 0,858. Aus dem Mittelwerthe 0,877 berechnet sich der Momentanwerth des Potentials, bei dem der gelbe Strich endet, zu etwa 10 Volt, wenn man einen sinusartigen Verlauf der gegebenen Wechselstromspannung voraussetzt. Diese Annahme wird allerdings nicht ganz zutreffend sein. Doch bestätigten Versuche mit weiterer Heruntertransformirung der Wechselstromspannung angenähert den obigen Grenzwerth. Denn es ergaben sich für 17 Volt effective Spannung noch deutliche gelbe Strichbilder — die rothen Striche waren immer erheblich schlechter wahrnehmbar — bei 11 Volt waren die Striche noch bemerkbar, aber sehr schwach; bei 8 Volt war nichts mehr wahrnehmbar. Daraus ist also jedenfalls der Schluss zu ziehen, dass die Methode eine Aufzeichnung elektrischer Spannungen bis zu einer unteren Grenze, die zwischen 10 und 20 Volt liegt, leistet.

Digitized by Google

Genauigkeit der Bestäubungsmethode.

Um die Genauigkeit der Methode in der Bestimmung von Schwingungsdauern zu veranschaulichen, theile ich die Messungen mit, die ich nach dieser Methode an dem bereits erwähnten Inductorium durchgeführt habe. Wenn man die Pole der secundären Spule mit den Belegungen einer Leydener Flasche verbindet und nun die Dauer der elektrischen Schwingungen des Systems in der beschriebenen Weise mit Hülfe einer Stimmgabel möglichst sorgfältig zu bestimmen sucht, so findet man, dass die Schwingungsdauer des Systems mit der Amplitude stark veränderlich ist. Man erhält nicht bloss um so grössere Werthe der Schwingungsdauer, je grösser man die primäre Stromstärke wählt, sondern auch beim Abklingen der einmal erregten Schwingung lässt sich die Abnahme der Schwingungsdauer mit der Amplitude verfolgen. Ich werde weiter unten diese Thatsache durch einige Messungen belegen. Zunächst kam es mir aber darauf an, Schwingungen von constanter Dauer auszumessen, und da die Ursache der Veränderlichkeit offenbar im Eisenkern des Inductoriums zu suchen war, so wurde dieser entfernt, und es wurden eine Anzahl Messungen an dem Inductorium ohne Eisenkern ausgeführt. Bei diesen Messungen ergab sich keine Abhängigkeit der Schwingungsdauer von der Amplitude, weder bei Veränderung der primären Stromstärke, noch beim Abklingen der Schwingungen. Zum Beleg hierfür gebe ich die Messungen mit zwei Leydener Flaschen ausführlich wieder. Die erste Columne der folgenden Tabellen enthält die primäre Stromstärke in Ampères. Die zweite Columne giebt das Vorzeichen des Potentials der ersten Halbschwingung an; um die Versuchsbedingungen nach Möglichkeit zu variiren, wurde die primäre Stromrichtung von einem Versuch zum nächsten gewechselt. Die erste Halbschwingung, die sich unter dem Einfluss der Vorgänge im primären Stromkreise entwickelt, fällt in der Regel etwas grösser aus als die folgenden. Sie wurde für die Messungen natürlich fortgelassen. Ob von der zweiten Halbschwingung an die Schwingungen einen regelmässigen, ungestörten Verlauf nahmen, wurde jedesmal durch Ausmessen der einzelnen Schwingungen controlirt. Die dritte Columne enthält das Messungsergebniss, die Gesammtlänge für

Digitized by Google

so viele elektrische Schwingungen, wie mit Sicherheit verfolgt werden konnten; dabei sind die elektrischen Schwingungen S in Vielfachen der Stimmgabelschwingungen s ausgedrückt. Die letzte Columne enthält den Werth für *eine* elektrische Schwingung in Vielfachen von s.

Tabelle I.

Flasche I.

10 Amp.	−	10 S = 18,8 s	1 S = 1,880 s
8 „	+	8	15,0	1,875
6 „	−	9	17,05	1,893
4 „	+	10	18,65	1,865
2 „	−	7	13,2	1,886
10 „	+	11	20,55	1,868
		55 S = 103,20 s	
		1 S = 1,876 s	

Flasche II.

10 Amp.	+	15 S = 25,2 s	1 S = 1,680 s
8 „	−	11	18,55	1,686
6 „	+	8	13,5	1,687
4 „	−	9	15,2	1,689
2 „	+	8	13,5	1.687
		51 S = 89,95 s	
		1 S = 1,685 s	

Flasche I + II.

8 Amp.	+	6 S = 15,1 s	1 S = 2,52 s
8 „	−	7	17,6	2,51
10 „	+	6	15,0	2,50
10 „	−	10	25,1	2,51
8 „	+	8	20,1	2,51
6 „	−	6	15,1	2,52
7,5 „	−	7	17,6	2,51
		50 S = 125,6 s	
		1 S = 2,512 s	

Wie man sieht, weichen die einzelnen Beobachtungen um weniger als 1 Proc. von dem Mittelwerthe ab, die Abweichungen sind unregelmässig vertheilt und lassen keine Beziehung zur primären Stromstärke, d. h. zur Amplitude der Schwingung erkennen. Ich gebe von den weiteren Messungen nur die Schlussresultate, die in der in den Tabellen angedeuteten Weise aus der Gesammtsumme aller gemessenen S-Werthe berechnet wurden.

Digitized by Google

Anwendung der Methode auf ein Inductorium ohne Eisenkern. Prüfung der Beziehung zwischen Schwingungsdauer und Capacität.

Die weiteren Messungen hatten zum Zweck, die Abhängigkeit der Schwingungsdauer von der Capacität zu prüfen, um im besonderen die Frage zu entscheiden, ob ausser den an die Pole der Secundärspule angehängten Capacitäten noch ein gewisser Capacitätsbetrag der Spule selber in die Rechnung einzuführen ist. Als Capacitäten standen neun Leydener Flaschen zur Verfügung, drei aus dünnerem Glase, Nr. I, II und III, und sechs aus dickerem Glase, Nr. 1 bis 6. Sie wurden um das Inductorium herum so aufgestellt, dass bei unveränderter Stellung der Flaschen der eine Pol des Inductoriums mit Hülfe eines und desselben, möglichst kurzen Drahtes mit den inneren Belegungen der einzelnen Flaschen verbunden werden konnte. Mit dem gleichen Pole stand die Stimmgabel in Verbindung, während der andere Pol mit den äusseren Belegungen und dem Pendel selbst zur Erde abgeleitet war. Die Schwingungsdauer wurde zuerst für die einzelnen Flaschen, dann für möglichst verschiedene Combinationen der Flaschen bestimmt. Tab. II enthält in der ersten Columne die Bezeichnung der Capacität, in der dritten die dazu gehörige Schwingungsdauer in Vielfachen von s, jeder dieser Werthe ist das Mittel aus einer Summe von ungefähr 50 S-Werthen. Die vierte Columne enthält die Quadrate der Werthe der dritten Columne. Nachdem diese Bestimmungen mit dem Fallpendel durchgeführt waren, wurden die benutzten Capacitäten mit einem Normalglimmercondensator von 0,01 Mikrof. Capacität nach der Telephonbrückenmethode verglichen. Zur Stromunterbrechung diente ein elektromagnetisch betriebener Saitenunterbrecher, der auf ungefähr 256 Schwingungen in der Secunde abgestimmt war. Die Isolation sowohl des Normalcondensators wie der Flaschen war so gut, dass sich das Minimum ohne weitere Hülfsmittel mit grosser Schärfe einstellen liess. Um bei diesen Bestimmungen wirklich genau die an die Pole des Inductoriums angelegten Capacitäten zu messen, wurden alle Apparate in unveränderter Lage gelassen. Diejenige Klemme des Inductoriums, die den isolirten Pol

Digitized by Google

bildete, wurde aus dem Apparate herausgehoben und an isolirendem Halter befestigt, und die Verbindung des Brückenapparates mit dieser Klemme durch einen möglichst kurzen Draht bewerkstelligt. Auf diesem Wege wurde also nicht die Capacität der Flaschen allein bestimmt, sondern diejenige der Flaschen einschliesslich der Zuleitungsdrähte, der Polklemme und der Stimmgabel, deren Schreibstift während der Messungen die Lackschicht der zur Erde abgeleiteten Metallplatte am Pendel berührte, kurz, es wurde die gesammte, ausserhalb der Drahtwindungen der secundären Spule befindliche Capacität gemessen. Die so erhaltenen Werthe, in Vielfachen von 0,01 Mikrof. ausgedrückt, sind unter c in der zweiten Columne der Tab. II enthalten. Die fünfte Columne giebt die Werthe des Verhältnisses S^2/c, die sechste die Abweichungen der einzelnen Werthe dieses Verhältnisses vom Mittelwerth 9,994.

Tabelle II.

Capacität	c	S	S^2	S^2/c	δ
5	0,164	1,287	1,656	10,10	+ 0,11
6	0,165	1,284	1,649	10,01	+ 0,02
I	0,348	1,876	3,519	10,10	+ 0,11
II	0,286	1,685	2,839	9,92	− 0,07
III	0,307	1,756	3,084	10,03	+ 0,04
1 + 2	0,372	1,928	3,717	9,98	− 0,01
3 + 4	0,341	1,838	3,377	9,91	− 0,08
5 + 6	0,324	1,798	3,233	9,98	− 0,01
I + II	0,627	2,512	6,310	10,06	+ 0,07
3 + 4 + 5 + 6	0,658	2,551	6,508	9,89	− 0,10
I + II + III	0,930	3,046	9,278	9,98	− 0,01
I + II + III + 1 + 2	1,294	3,590	12,887	9,96	− 0,03
I + II + III + 1 + 2 + 3 + 4	1,632	4,039	16,313	10,00	+ 0,01
I + II + III + 1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6	1,948	4,414	19,483	10,00	+ 0,01

Die Betrachtung der beiden letzten Columnen lässt unmittelbar erkennen, dass die Quadrate der Schwingungsdauern den an das Ende der Drahtwindungen angelegten Capacitäten vollständig proportional verlaufen. Ein regelmässiger Gang ist in den Abweichungen der letzten Columne nicht zu er-

Digitized by Google

kennen. Es ist daraus der Schluss zu ziehen, dass ausser der an die Pole des Inductoriums angehängten Capacität keine weitere Capacität bei dem Schwingungsvorgange in Betracht kommt. Die eventuelle Capacität des Inductoriums selbst, d. h. der Drahtwindungen, muss also unter der Fehlergrenze dieser Beobachtungen liegen. Da die Fehlergrenze nicht höher als 1 Proc. ist, und die kleinste benutzte Capacität $0{,}164 \times 0{,}01$ Mikrof. oder 1640×10^{-12} Farad ist, so muss die erwähnte Capacität kleiner als 16×10^{-12} Farad sein. Dieses Resultat stimmt vollkommen mit den Beobachtungen des Hrn. B. Walter[1]) überein, der für ein 30 cm-Inductorium die fragliche Grösse zu $1{,}1 \times 10^{-12}$, für ein 60 cm-Inductorium zu $6{,}5 \times 10^{-12}$ gefunden hat, und widerlegt ebenso wie die Messungen des Hrn. B. Walter die von Anderen geäusserte Meinung, dass die Capacität des Inductoriums einen beträchtlicheren Werth habe und infolge dessen der Inductionsstrom nicht in allen Theilen der secundären Spule die gleiche Stärke habe.[2])

Ich möchte übrigens darauf hinweisen, dass man nicht das gleiche Resultat erhalten würde, wenn man sich damit begnügte, die Schwingungsdauern für die verschiedenen Flaschencombinationen miteinander zu vergleichen. Die Summe der S^2 für die einzelnen Flaschen ist stets grösser als der Werth von S^2 für die Flaschencombination, und zwar um so mehr, je mehr Flaschen die Combination enthält. Es bedeute Δ die Differenz dieser beiden Werthe, also z. B. die Differenz $S_5^2 + S_6^2 - S_{5+6}^2$, oder $S_\mathrm{I}^2 + S_\mathrm{II}^2 + S_\mathrm{III}^2 - S_{\mathrm{I}+\mathrm{II}+\mathrm{III}}^2$. Die Werthe dieser Differenz sind in der dritten Columne der Tab. III für einige Combinationen, die in der ersten Columne namhaft gemacht sind, angegeben; die zweite Columne enthält unter n die Zahl der Einzelwerthe, die in der Combination vereinigt sind. In dem Gange der Differenzen drückt sich die Thatsache aus, dass für die Schwingungsdauern ausser der mit der Flaschenzahl veränderlichen Capacität noch eine gewisse Zusatzcapacität in Betracht kommt, die sich bei jeder Messung als constantes Glied zu jener hinzufügt. Bedeuten also c_1,

1) B. Walter, Wied. Ann. **66.** p. 628 ff. 1898.

2) Vgl. R. Colley, Wied. Ann. **44.** p. 110. 1891; A. Oberbeck, Wied. Ann. **64.** p. 202 u. 204. 1898.

Digitized by Google

c_{II}, c_{III} die Capacitäten der Flaschen allein, so würde z. B. sein:

$$S_I^2 = \text{const. } (c_I + c_x), \qquad S_{II}^2 = \text{const. } (c_{II} + c_x),$$

$$S_{III}^2 = \text{const. } (c_{III} + c_x),$$

$$S_{I+II+III}^2 = \text{const. } (c_I + c_{II} + c_{III} + c_x);$$

daher

$$S_I^2 + S_{II}^2 + S_{III}^2 - S_{I+II+III}^2 = \text{const. } 2\,c_x.$$

Tabelle III.

	n	ΔS^2	$\Delta S^2/n-1$	Δc	$\Delta c/n-1$
5 + 6	2	0,072	0,07	0,005	0,005
I + II	2	0,048	0,05	0,007	0,007
I + II + III	3	0,164	0,08	0,011	0,006
I+II+III+1+2	4	0,272	0,09	0,019	0,006
I+II+III+1+2+3+4	5	0,223	0,06	0,022	0,006
I+II+III+1+2+3+4 +5+6	6	0,286	0,06	0,030	0,006

Dividirt man also die Zahlen der dritten Columne durch $(n-1)$, so erhält man (vierte Columne) Zahlen, welche den Werth von const. $\times\, c_x$ darstellen, oder, da nach Tab. II die Constante sehr nahe gleich 10 zu setzen ist, Werthe, welche den zehnfachen Betrag der Capacität c_x in Vielfachen von 0,01 Mikrof. darstellen. Darnach würde also im Mittel $c_x = 0{,}0067 \times 0{,}01$ Mikrof. oder gleich 67×10^{-12} Farad sein. Würde man sich auf die Betrachtung dieser Messungsreihe beschränken, so würde man wohl geneigt sein, diese Zusatzcapacität in der Hauptsache als die sogenannte elektrostatische Capacität des Inductoriums anzusehen. Dass dies aber nicht richtig ist, beweisen die Capacitätsmessungen, bei denen die inneren Belege der Flaschen mit dem Inductorium gar nicht mehr in Verbindung standen, und bei denen trotzdem vollständige Proportionalität mit den Quadraten der Schwingungsdauer gefunden wurde. Bildet man daher die Differenzen für die Capacität ebenso, wie diejenigen für die Schwingungsdauer, so erhält man (fünfte Columne der Tab. III) eine Zahlenreihe, die mit n in derselben Weise wächst, wie die Reihe für ΔS^2, und der Mittelwerth der $\Delta c/(n-1)$ ist 10 mal kleiner als der Mittelwerth der $\Delta S^2/(n-1)$. Aus der Vergleichung dieser

Digitized by Google

Messungen geht hervor, dass die Zusatzcapacität von 60×10^{-12} Farad nicht dem Inductorium, sondern ausschliesslich den Verbindungsdrähten, Klemmen und der Stimmgabel zukommt.

Einen anderen Einwand dagegen, den man gegen die obigen Schlüsse aus den mitgetheilten Messungen erheben könnte, möchte ich nicht unerwähnt lassen. Nach den Beobachtungen des Hrn. J. Hanauer[1]) ändert sich die Capacität eines Condensators mit festem Dielectricum mit der Schwingungsdauer der zu den Capacitätsvergleichungen benutzten Wechselströme, und zwar wächst die Capacität mit der Schwingungsdauer. Es könnte also auch bei den hier vorliegenden Versuchen die Capacität der einzelnen Flaschen in den verschiedenen Versuchsreihen etwas verschieden sein, nämlich bei den Versuchen mit Flaschencombinationen, die grössere Schwingungsdauern ergeben, grösser, als bei den Versuchen mit den einzelnen Flaschen. Da nach den Messungen des Hrn. Hanauer bei Veränderungen der Schwingungszahl von 128 bis 512 die Veränderungen der Capacität bei Glas immerhin etwa 2 Proc. betragen, so könnte sich der Einfluss dieses Umstandes an unseren Zahlen, bei denen die Schwingungsdauern zwischen 100 und 340 liegen, gerade noch bemerkbar machen. Das in der fünften Columne der Tab. II gegebene Verhältniss S^2/c könnte dann offenbar nicht constant sein, sondern müsste mit S^2 zunehmen, da der beschriebene Einfluss die S^2 vergrössern müsste, während er für die c nicht in Betracht kommt. Würde andererseits die secundäre Spule eine in Betracht kommende elektrostatische Capacität besitzen, so würde dieser Umstand bewirken, dass S^2/c mit wachsendem c abnähme. Beide Effecte wirken also in entgegengesetztem Sinne, und wenn sich keiner von ihnen in den Beobachtungen geltend macht, so kann man daraus streng genommen schliessen, nicht dass sie selbst, sondern nur dass ihre Differenz unter die Fehlergrenze der Beobachtungen fällt. Luft- oder Flüssigkeitscondensatoren würden von diesem Gesichtspunkte aus zweckmässiger gewesen sein. Doch standen mir solche von passender Grösse nicht zur Verfügung, und ich muss daher den hier angedeuteten Einwand bestehen lassen.

1) J. Hanauer, Wied. Ann. 65. p. 789 ff. 1898.

Digitized by Google

Aus den mitgetheilten Werthen der S erhält man die Schwingungsdauer T in Secunden durch Division der S mit 435, der Schwingungszahl der Stimmgabel. Darnach liegt die Schwingungsdauer der hier benutzten elektrischen Schwingungen zwischen 0,0030 und 0,0102 sec, die Schwingungszahl zwischen 338 und 98. Eine Correction wegen der Dämpfung kann nicht angebracht werden, da die Dämpfung aus dieser Art von Beobachtungen nicht zu ermitteln ist. Doch ist diese Correction sicherlich kleiner als 1 Proc., da sie schon für Messungen mit Eisenkern an diesem Inductorium unter diesem Betrage blieb[1]), und für die Schwingungen ohne Eisenkern aus der Zahl der nach der vorliegenden Methode beobachtbaren Schwingungen auf eine noch kleinere Dämpfung zu schliessen ist. Aus dem Mittelwerthe aller Beobachtungen:

$$S^2/c = 9{,}994$$

lässt sich dann die Selbstinduction der secundären Spule durch Multiplication mit 10^{17} und Division mit $(2\pi \cdot 435)^2$ berechnen. Sie ergiebt sich zu $133{,}8 \times 10^9$ cm oder 134 Henry.

Einfluss des Eisenkernes auf die Schwingungsdauer. Abhängigkeit dieses Einflusses von der Amplitude und von der Schwingungsdauer.

Ich theile zum Schluss einige Messungen mit, die an demselben Inductorium bei Anwesenheit des Eisenkernes ausgeführt sind. Zunächst eine Beobachtungsreihe über die Abnahme der Schwingungsdauer mit der Amplitude beim Abklingen einer Schwingung. Die Pole der secundären Spule waren mit der Flasche 5 verbunden. Die primäre Stromstärke betrug 4 Amp. Die Dauer der einzelnen Halbschwingungen hatte in Vielfachen einer Stimmgabelschwingung ausgedrückt, folgende Werthe:

1	2	3	4	5	6	7	8	9
+	−	+	−	+	−	+	−	+
2,3	2,1	2,0	2,1	2,0	2,0	2,0	1,9	2,0
10	11	12	13	14	15	16	17	18
−	+	−	+	−	+	−	+	−
1,95	1,85	1,85	1,9	1,8	1,9	1,8	1,9	1,6

1) W. Hess, Wied. Ann. **66.** p. 990. 1898.

Digitized by Google

Bei den folgenden Schwingungen liessen sich die Grenzen zwischen den Halbschwingungen nicht mehr scharf ablesen, dagegen waren die Mitten der gelben Striche deutlich festzustellen und konnten bis zur 25. Halbschwingung verfolgt werden. Die Abnahme der Schwingungsdauer ist in den obigen Reihen deutlich wahrnehmbar. Fasst man je acht Halbschwingungen zusammen, und nimmt aus ihnen das Mittel, so erhält man:

aus der 3. bis	10. Halbschwingung	$4\,S = 15{,}9$	$1\,S = 3{,}975$
„ „ 11. „	18. „	$4\,S = 14{,}6$	$1\,S = 3{,}65$
„ „ 19. „	25. „	$4\,S = 14{,}15$	$1\,S = 3{,}54.$

Die erste Halbschwingung ist zu gross, sie fiel in der Regel noch viel grösser aus, als in dem Falle der oben mitgetheilten Beobachtung. Dagegen zeigten sich in diesem Falle vor dieser ersten Halbschwingung noch vier viel kürzere Halbschwingungen, zweimal + und − wechselnd, deren ganze Schwingungsdauer etwa gleich $2s$ war. Derartige kurze Schwingungen zeigten sich öfter, jedoch nicht immer. Man könnte diese Schwingungen vielleicht auf die Inductionswirkung der im primären Kreise verlaufenden, schnellen und schnell abklingenden Schwingungen[1]) zurückführen. Doch spricht der Umstand, dass sie nicht regelmässig wahrnehmbar waren, vielleicht eher dafür, dass sie durch Unregelmässigkeiten der Unterbrechung hervorgerufen wurden.

Einen genaueren Einblick in den Einfluss des Eisenkernes auf die Schwingungsdauer gewährt Tab. IV. In Columne 4—8 sind die Werthe S für fünf verschiedene Stromstärken des primären Stromes angegeben. Diese Werthe von S sind als Mittelwerthe aus acht Halbschwingungen vom Anfang der Reihe — unter Vernachlässigung der ersten, oder, bei eventueller Unsicherheit, der ersten beiden Halbschwingungen — genommen. Jede Zahl ist das Mittel aus zwei Beobachtungsreihen. Die erste Columne enthält die Bezeichnung der angehängten Capacität, die zweite den Werth derselben in Vielfachen von 0,01 Mikrofarad, die dritte den mit S_0 bezeichneten, aus Tab. II entnommenen Werth von S für die gleichen

1) B. Walter, Wied. Ann. 62. p. 312. 1897.

Digitized by Google

Capacitäten ohne Eisenkern in der Spule. Tab. V giebt die Werthe des Verhältnisses S/S_0, wobei die Zahlen für die nahezu gleichen Capacitäten 5 und 6 und $5+6$ und $3+4$ zu Mittelwerthen vereinigt sind.

Tabelle IV.

	c	S_0	S				
			1 Amp.	2 Amp.	3 Amp.	4 Amp.	5 Amp.
5	0,164	1,287	3,79	3,81	3,90	3,96	3,99
6	0,165	1,284	3,80	3,86	3,92	3,91	3,99
5 + 6	0,324	1,798	5,35	5,42	5,49	5,58	5,62
3 + 4	0,341	1,838	5,40	5,58	5,64	5,71	5,75
3 + 4 + 5 + 6	0,658	2,551	7,53	7,74	7,84	7,96	8,00

Tabelle V.

	S/S_0				
	1 Amp.	2 Amp.	3 Amp.	4 Amp.	5 Amp.
Mittel aus 5 und 6	2,952	2,983	3,042	3,061	3,104
Mittel aus (5+6)und(3+4)	2,956	3,025	3,061	3,105	3,127
Mittel aus 3+4+5+6	2,952	3,034	3,073	3,120	3,136

Aus diesen Beobachtungen folgt zunächst, dass die Schwingungsdauer mit Eisenkern im Mittel dreimal grösser ist als die Schwingungsdauer ohne Eisenkern. Die Selbstinduction ist also durch den Eisenkern verneunfacht. Dieser Betrag ist etwas grösser als ihn Hr. B. Walter für sein Inductorium gefunden hat.[1]) Entsprechend würde nach der von Hrn. Walter aufgestellten Formel die Spannung an den Polen des Inductoriums bei plötzlicher Unterbrechung des Primärstromes verdreifacht werden. Die Tabellen lassen in jeder Horizontalreihe die Zunahme erkennen, die der Einfluss des Eisenkernes mit wachsender Stromstärke erfährt. Ausserdem zeigen die Verticalreihen der Tab. V, dass dieser Einfluss bei gleicher Anfangsstromstärke auch mit der Schwingungsdauer

1) B. Walter, Wied. Ann. **62.** p. 318. 1897.

Digitized by Google

wächst. Die Schwingungsdauern lagen bei diesen Versuchen zwischen 0,0087 und 0,0184 sec, die Schwingungszahlen also zwischen 114,8 und 54,3, oder, in Polwechseln gerechnet, zwischen 230 und 109. Ich kann es im vorliegenden Zusammenhange unterlassen weitergehende Betrachtungen an diese Beobachtungsreihen anzuknüpfen. Ich habe sie hier nur mitgetheilt, um die Genauigkeit der Methode und ihre Verwendbarkeit auch für solche Probleme zu illustriren. Doch möchte ich hinsichtlich des zuletzt erwähnten Resultates doch darauf hinweisen, dass die hier gefundene Thatsache einer Abnahme der Wirkung des Eisenkernes mit der Schwingungszahl in den jüngst veröffentlichten ausführlichen Untersuchungen des Hrn. M. Wien über Magnetisirung durch Wechselstrom[1]) eine vollständige Bestätigung und Erklärung findet. Sinn und Grösse der Aenderungen lassen den Schluss zu, dass man es in beiden Fällen mit der gleichen bemerkenswerthen Eigenschaft des Eisens zu thun hat.

Weitere Anwendungen.

Hinsichtlich des Umfanges der zu messenden Schwingungsdauern ist man bei Anwendung eines Fallpendels an relativ enge Grenzen gebunden, da man die Geschwindigkeit der bewegten Platte nur wenig zu ändern vermag. Die Aufzeichnung der Schwingungen dürfte sich aber ebenso gut auf einer rotirenden Walze bewerkstelligen lassen, wie man sie zum Aufschreiben von Stimmgabelcurven verwendet, wenn man sie, anstatt sie zu berussen, mit Asphaltlack überzieht. Die Geschwindigkeit einer solchen Walze würde man innerhalb weiterer Grenzen zu verändern in der Lage sein. Vielleicht ist die Methode auch als Uebungsaufgabe für fortgeschrittenere Praktikanten da zu empfehlen, wo ein Verfahren zum Aufzeichnen von Stimmgabelcurven als Prakticumsaufgabe schon in Gebrauch ist. Sie gestattet mit Leichtigkeit, Capacitäten oder Selbstinductionscoefficienten mit einander zu vergleichen oder die einen mit Hülfe der anderen zu ermitteln, und gewährt zugleich den Vorteil einer recht zweckmässigen Einführung in das Verständniss des elektrischen Schwingungsvorganges.

1) M. Wien, Wied. Ann. **66.** p. 859—953. 1898.

Digitized by Google

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue, sehr einfache und bequeme Methode zur Messung der Schwingsdauer langsamer elektrischer Schwingungen beschrieben. Sie gestattet Potentialschwankungen bis zu 20 Volt herunter zu verfolgen und die Periodendauer bis auf etwa 1 Proc. ihres Werthes festzustellen. Nach dieser Methode werden die Schwingungen in der secundären Spule eines Inductoriums ohne Eisenkern für verschiedene Beträge der an die Pole der secundären Spule angelegten Capacität gemessen. Aus den Messungen folgt, dass die elektrostatische Capacität der Spule selbst jedenfalls kleiner als 16×10^{-12} Farad ist. Bei Verwendung des Eisenkernes lässt die Methode den starken Einfluss der Schwingungsamplitude auf die Schwingungsdauer verfolgen und führt zu dem Resultat, dass die Wirkung des Eisenkernes mit wachsender Schwingungszahl abnimmt.

Frankfurt a. M., Inst. d. Physikal. Vereins, Januar 1899.

(Eingegangen 11. Januar 1899.)

Digitized by Google

4. *Ueber photoelektrische Ströme; von G. C. Schmidt.*

1. Einleitung. 2. Ströme beim Belichten von Metallelektroden. 3. Theorie der Stromerzeugung von Kupferoxyd- und Oxydulelektroden in Kaliumhydratlösung. 4. Darstellung von Kupferoxydul- und Kupferoxydelektroden. 5. Angewandte Methode. 6. Veränderung der Elektroden mit der Zeit. 7. Prüfung der in Abschnitt 3 entwickelten Theorie. 8. Veränderungen der Elektroden im Licht. 9. Durch Belichten hervorgerufene Ströme. 10. Theoretisches.

§ 1. Die im Folgenden mitgetheilten Versuche beziehen sich zum grössten Theil auf die elektrischen Erscheinungen, welche beim Belichten von Kupferoxyd auftreten. Abweichend von anderen Forschern auf diesem Gebiet, welche sich meistentheils der viel lichtempfindlicheren Silberhalogensalze zum Studium der photochemischen Ströme bedient haben, habe ich das Kupferoxyd gewählt, weil dieses bei der Belichtung in das wohlbekannte Kupferoxydul übergeht, während die beim Bestrahlen der Silberhalogensalze auftretenden Producte sich bis jetzt der Reindarstellung und daher auch der Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften unzugänglich erwiesen haben. Nur das eine dürfte jetzt endgültig festgestellt sein, dass die Silberhalogensalze bei der Belichtung in haloidärmere Verbindungen übergehen. Lässt man daher Licht auf die eine von zwei in eine Flüssigkeit eingesenkten, gleichartigen Silberchlorid-, bromid- oder Jodidelektroden fallen, so kommt nach unseren heutigen Anschauungen der elektrische Strom dadurch zu Stande, dass der Lösungsdruck des Chlors, bez. Broms oder Jods durch das Licht vergrössert wird. Der Gedanke liegt nun nahe, dass das Licht auch auf die Metalle und Verbindungen, wenigstens soweit sie lichtempfindlich sind, eine ähnliche Wirkung ausübt. Mit dieser Anschauung stehen die Versuche von Pacinotti[1]) in Einklang. Derselbe hat fast alle Metalle und zwar in Lösungen ihrer eigenen Salze gestellt und sodann die eine Metall-

1) Pacinotti Nuovo Cimento 18. p. 373.

Digitized by Google

platte belichtet. Mit Ausnahme von Silber wurde das belichtete Metall stets negativ, ein Beweis, dass sich aus demselben ein positiv geladenes Ion loslöst, also die Lösungstension vergrössert worden ist. Auch die Beobachtungen von Hrn. W. Hankel[1]) über das elektrische Verhalten des bestrahlten Kupferoxyds stehen mit dieser Anschauung zum Theil in Einklang. Andere Beobachter haben jedoch von Pacinotti abweichende Resultate erhalten, die Metalle wurden beim Belichten theils positiv, theils negativ, so dass man bis jetzt aus diesen Versuchen keinen sicheren Schluss ziehen kann.

Im Folgenden habe ich zunächst versucht, die Frage zu lösen, ob thatsächlich das Licht den Lösungsdruck der Metalle vergrössert, oder ob die beobachteten Ströme von anderen Ursachen herrühren, ferner habe ich das elektrische Verhalten des Kupferoxyds untersucht und festgestellt, wann dieser Körper beim Belichten positiv und wann negativ gegen die unbelichtete Elektrode wird.

§ 2. Um die bei der *Belichtung der Metalle auftretenden Ströme* zu messen, wurden zwei möglichst gleiche Platten in einen, mit einer normalen Salzlösung desselben Metalles gefüllten Quarztrog gesenkt. Von den Metallen führten Drähte zu dem Du Bois-Rubens'schen Galvanometer. Der Ausschlag von 1 Scalentheil entsprach $= 2{,}2 \cdot 10^{-11}$ Ampère. Belichtet wurde mit einer Bogenlampe, deren Licht durch eine Quarzlinse auf den Trog concentrirt, bez. durch einen Schirm abgeblendet wurde. Die benutzten Metalle waren von Merck als chemisch rein bezogen; zu den endgültigen Versuchen stellte ich sie mir selbst dar, indem ich sie auf Platinstreifen nach bekannten Methoden elektrolytisch niederschlug. Die letzteren Präparate wurden nach der Elektrolyse direct aus dem Elektrolysirapparat nach dem Abwaschen in den Quarztrog gebracht, ohne vorher getrocknet zu werden, damit sich keine Gase an der Oberfläche condensirten. Sie waren daher so rein, wie man sie mit unseren heutigen Hülfsmitteln nur darstellen kann. Zu den Lösungen wurden selbstverständlich nur chemisch reine Substanzen verwandt, die ich jedesmal einer besonderen Prüfung unterzog.

1) W. Hankel, Wied. Ann. 1. p. 415. 1877.

Digitized by Google

Im Folgenden gebe ich die erhaltenen Ausschläge; ich habe sie nicht auf absolute Einheiten umgerechnet, weil, wie die Versuche zeigen, absolut reine Metalle keine Ausschläge beim Belichten geben.

Die belichtete Elektrode war, wenn ein Strom zu Stande kam, stets negativ gegen die unbelichtete.

Käufliches *Zink* in normal-$ZnSO_4$. Präparat I. Ausschlag beim Einsenken 37 mm.

Zunahme des Ausschlags beim Belichten nach:

10	20	30	40	60	90 Sec.
69	92	108	121	138	152 mm.

Käufliches Zink in normal-$ZnSO_4$, Präparat II. Ausschlag beim Einsenken 18 mm.

Zunahme des Ausschlags beim Belichten nach:

10	20	30	40	60	90 Sec.
18	19	20	20	20	21 mm.

Elektrolytisches Zink in normal $ZnSO_4$. Präparat I. Ausschlag beim Einsenken 3 mm.

Zunahme des Ausschlags beim Belichten nach:

10	30	60	90	120 Sec.
3	8	14	20	25 mm.

Elektrolytisches Zink in normal-$ZnSO_4$, Präparat II. Ausschlag beim Einsenken 0 mm.

Zunahme des Ausschlags beim Belichten nach 99 Sec. 4 mm.

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor: ***dass absolut reines Zink nicht lichtempfindlich ist.*** Die mit käuflichem Zink beobachteten Ströme sind ferner um so grösser, je grösser der Ausschlag beim Einsenken war.

Die durch das Licht erregten Ströme rühren daher von secundären Ursachen[1]), z. B. von einer Verminderung der Polarisation her, oder von einem besonderen Einfluss des Lichtes auf die auf den Elektroden absorbirten Gasschichten. Bekannt ist ja, dass das Licht Sauerstoff und Chlor unter gewissen Bedingungen in den activen Zustand überführen kann.

Ebensowenig wie das Licht die Lösungstension des Zinks zu vergrössern vermag, ebensowenig vermag es, dies bei an-

1) Vgl. G. Wiedemann, Elektricität. 2. p. 889. 1894.

Digitized by Google

deren Metallen hervorzurufen. Ich kann mich daher in meinen Angaben über dieselben kurz fassen.

Käufliches *Blei* in normal-$Pb(NO_3)_2$. Ausschlag beim Einsenken 67 mm. Zunahme des Ausschlags beim Belichten nach 30 Sec. 35 mm.

Elektrolytisches Blei in normal $Pb(NO_3)_2$. Ausschlag beim Einsenken 26 mm. Zunahme des Ausschlags beim Belichten nach 60 Sec. 10 mm.

Elektrolytisches *Kupfer* in normal-$CuSO_4$. Ausschlag beim Einsenken 13 mm. Zunahme des Ausschlags beim Belichten nach 60 Sec. 5 mm.

Dass die bei den reinen Metallen beobachteten sehr schwachen Ströme nicht von der Einwirkung des Lichtes herrühren, geht auch daraus hervor, dass beim Abblenden der Strom nicht sofort verschwand, wie bei den Halogensalzen des Silbers oder beim Kupferoxyd, sondern dass der Galvanometerspiegel erst allmählich in seine Ruhelage zurückkehrte.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das *Licht bei absolut reinen Metallen die Oberfläche nicht oder nur in sehr geringem Grade elektromotorisch zu verändern vermag.*

§ 3. Nach diesen negativen Ergebnissen an reinen Metallen wandte ich mich zum Studium *des Kupferoxyds und Kupferoxyduls.* Zunächst galt es festzustellen, nach welcher Richtung und wie weit die Elektroden aus diesen Substanzen sich mit den benutzten Elektrolyten umsetzen würden. Als Elektrolyten wählte ich Natrium- und Kaliumhydrat, weil die chemischen Processe in diesem Fall besonders einfach sich zu gestalten versprachen, und ich erwartete, dass die Theorie des elektrischen Stromes ähnlich der von J. Bernfeld[1]) für die Schwefelmetallelektroden sich entwickeln lassen würde.

Die elektromotorische Kraft eines Elementes mit zwei Flüssigkeiten setzt sich bekanntlich aus vier Gliedern zusammen, nämlich aus den Potentialsprüngen: 1. Metall, Flüssigkeit, 2. Flüssigkeit, Flüssigkeit, 3. Flüssigkeit, Metall, 4. Metall, Metall. Da die Potentialsprünge an den Berührungsstellen von Flüssigkeit, Flüssigkeit, ferner von Metall, Metall nur geringe Werthe besitzen, so sollen sie im Folgenden ver-

1) J. Bernfeld, Ztschr. f. physikal. Chem. 25. p. 46. 1898.

Digitized by Google

nachlässigt werden. Es bleibt demnach nur übrig der Potentialunterschied an der Berührungsstelle Metall—Flüssigkeit. An dieser Stelle ist der Hauptsitz der elektromotorischen Kraft. Für dieselbe gilt bekanntlich die Nernst'sche Formel

$$\pi = \frac{RT}{n\varepsilon} \ln \frac{P}{p},$$

wo π die elektromotorische Kraft, T die absolute Temperatur, P die Lösungstension des Kupferoxyds, p der osmotische Druck in der Lösung, n die Werthigkeit des die Elektricität überführenden Ions und ε die Ladung eines Ions bedeuten. Da uns P nicht bekannt ist, so lässt sich aus dieser Formel die elektromotorische Kraft π nicht berechnen. Bilden wir jedoch eine Concentrationskette, indem wir an die beiden gleichen Elektroden verschieden concentrirte Lösungen bringen, so lässt sich P eliminiren, und es ergiebt sich für die elektromotorische Kraft

$$\pi = \frac{RT}{n\varepsilon} \ln \frac{p'}{p},$$

wo p' und p die osmotischen Drucke der Ionen in den beiden verschieden stark concentrirten Lösungen bedeuten, wofür wir, falls der Elektrolyt stark dissociirt ist, die Concentration der Lösungen setzen können. Es sind uns jetzt alle Grössen bekannt, da in unserem Fall bei Anwendung von KOH wegen der Einwerthigkeit der die Elektricität überführenden Ionen $n = 1$ ist.

Aus den im Folgenden mitgetheilten Tabellen geht hervor, dass das Potential an der Berührungsstelle von Elektrode und Elektrolyten mit steigender Verdünnung abnimmt. Wir haben also die Concentrationskette

$$CuO—NaOH_{conc.}—NaOH_{verd.}—CuO,$$

bei der der Strom von der concentrirten zu der verdünnten Lösung übergeht. Da das Natriumhydrat in den von mir benutzten Lösungen so gut wie völlig dissociirt ist, so besteht der chemische Vorgang, welcher den elektrischen begleitet, darin, dass aus dem Kupferoxyd in der verdünnten Lösung ein Sauerstoffatom austritt und mit einem undissociirten Wassermolecül zwei OH-Ionen bildet; in der concentrirten Lösung tritt dagegen ein Sauerstoffatom aus dem OH-Ion heraus. Das

Digitized by Google

zurückbleibende Wasserstoffatom vereinigt sich mit einem anderen OH-Ion zu undissociirtem Wasser. Es verschwinden hier demnach zwei OH-Ionen und es entsteht ein Molecül H_2O. Der Vorgang an den Elektroden lässt sich also darstellen durch die Gleichung

$$CuO + H_2O \rightleftarrows Cu + 2HO',$$

ist also ähnlich dem von J. Bernfeld studirten Process der Strombildung bei Anwendung von Schwefelmetallelektroden in Schwefelwasserstofflösung, nur liegen hier die Erscheinungen noch viel einfacher, da der Vorgang sich nur zwischen den Elektroden und Wassermolecülen abspielt.

Die strengen Formeln für diese Art von Elektroden ergeben sich folgendermaassen.

Es seien wieder p und p' die osmotischen Drucke in der verdünnten und concentrirten Lösung, so ist die gesammte Arbeit, welche nöthig ist, um 2 Grammmolecüle OH von ihrem osmotischen Partialdruck in der einen Lösung zu dem Partialdruck in der anderen Lösung überzuführen:

$$A = 2RT \ln \frac{p'}{p}.$$

Auf die osmotischen Drucke der H_2O-Molecüle brauchen wir keine Rücksicht zu nehmen, da ihre Concentration constant ist. Da die osmotische Arbeit A gleich der elektrischen sein muss, und bei dem Vorgang zwei Molecüle OH von der concentrirten nach der verdünnten Lösung hinübergeführt werden, also die elektrische Arbeit $2\pi\varepsilon$ geleistet wird, so ergiebt sich:

$$2\pi\varepsilon = 2RT \ln \frac{p}{p'},$$

oder wenn wir für die osmotischen Drucke die Concentration der Ionen einführen:

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{C'_{OH}}{C_{OH}}.$$

Aendern wir die Concentration im Verhältniss 1 : 10, so ist

$$\ln \frac{C'_{OH}}{C_{OH}} = \ln 10;$$

$RT = 1{,}96\,T$ g-Cal., also bei $17^0 = 1{,}96 \times 290$ g-Cal. Um diese Grösse in Einheiten der elektrischen Energie auszudrücken,

Digitized by Google

müssen wir sie mit dem elektrischen Wärmeäquivalent 4,24 multipliciren. Da $\varepsilon = 96540$ Coulombs ist, so erhalten wir

$$\pi = \frac{1{,}96 \times 290 \times 4{,}24}{96\,540} \ln 10 = 0{,}0575 \text{ Volt.}$$

Ist die hier entwickelte Theorie richtig, findet also der Elektricitätsübergang derart statt, dass an der einen Elektrode OH-Ionen verschwinden, an der anderen entstehen, so muss, wenn die Concentration des Natriumhydrats um das Zehnfache zunimmt, das Potential um 0,0575 Volt steigen. Es muss auch ganz gleichgültig sein, ob wir die Messungen mit einer Kupferoxyd- oder Kupferoxydulelektrode ausführen, da in beiden Fällen die chemischen Processe die gleichen bleiben.

§ 4. Zur *Darstellung* des Kupferoxyduls benutzte ich ein Verfahren, welches dem elektrolytischen von Hrn. Wernicke[1]) nachgebildet war, und welches nur in einigen unwesentlichen Punkten modificirt wurde. Als Zersetzungsflüssigkeit diente eine Auflösung von 30 g Natriumhydrat, 60 g Seignettesalz und 25 g Kupfersulfat in 500 ccm Wasser. Als Kathode wurde ein etwa 1 qcm grosses dünnes Platinblech und als Anode zwei in der Entfernung von mindestens 2 cm auf beiden Seiten vom Mittelpunkt des Bleches abstehende Kupferspitzen, jede von einigen Quadratmillimetern Oberfläche benutzt. Als Stromquelle diente ein kleines Bunsen'sches Chromsäureelement. Bei diesem Process wird soviel Wasserstoff entwickelt, dass das zuerst gebildete Oxyd zu Oxydul reducirt wird. Ist die Oberfläche des Platins hinreichend rein, so erscheinen die Farben dünner Blättchen in der Reihenfolge: gelb, braun, purpur, blau, etc. und wiederholen sich innerhalb einiger Stunden drei- bis viermal ziemlich unverändert; bei weiter zunehmender Dicke wechseln nur blassgrün und blassroth, welche nach etwa 5 bis 6 Stunden ineinander übergehen und ein dem der Farbe des metallischen Kupfers täuschend ähnliches blasses Braunroth liefern. Um sicher zu sein, dass kein Kupfer dem Kupferoxydul beigemischt war, habe ich gewöhnlich die Elektrolyse nur eine Stunde fortgesetzt. Es sah dann das Präparat entweder grün oder rosa aus und wurde von Jod, was bei Kupfer der Fall ist, nicht angegriffen.

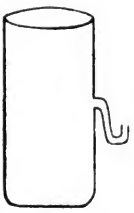
1) W. Wernicke, Pogg. Ann. **139.** p. 139. 1890.

Digitized by Google

Das Kupferoxyd habe ich nach zwei Methoden dargestellt. Platinbleche, welche mit einer dünnen Kupferoxydulschicht bedeckt waren, wurden in einen Porzellantiegel aufgehängt, sodass sie die Wände nicht berührten, und darauf solange erhitzt, bis ihre Oberfläche schwarz geworden war. Die so erhaltenen Niederschläge wurden auf elektrolytischem Wege wieder mit Kupferoxydul bedeckt und nochmals auf gleiche Weise erhitzt. Man erhielt so eine ziemlich dicke Schicht von Kupferoxyd, die aber leider an manchen Stellen leicht abbröckelte, wobei das Platin zum Vorschein kam. Die Messungen wurden hierdurch nicht beeinflusst.

Ich habe auch eine Reihe von kleinen Kupferplatten in der Bunsen'schen Flamme oxydirt. Es bildet sich hierbei ein Gemenge von Kupferoxyd und -oxydul.

§ 5. Zur *Messung der Potentiale* diente die bekannte Poggendorff'sche Compensationsmethode. Das Potential der Lösung wurde stets gegen die Normalelektrode bestimmt. Diese war vom Quecksilber-Calomeltypus und war nach dem von Ostwald angegebenen Verfahren dargestellt. Ihr Potential wurde gleich 0,56 gesetzt. Als Arbeitselement benutzte ich einen Accumulator. Die Spannung meines Elementes wurde mit einem Latimer-Clark verglichen. An Stelle des Elektrometers benutzte ich ein Wiedemann'sches Galvanometer. Die Elektroden befanden sich in Gläsern von nebenstehender Gestalt (vgl. Figur). Das Ende des Glasansatzes befand sich in einem mit norm. KCl-Lösung gefüllten Glasgefässchen und trug einen Wattebausch zur Vermeidung von Convectionsströmen. In letzteres Gefäss tauchte ebenfalls der Heber der Normalelektrode.



§ 6. Zunächst galt es festzustellen, ob es überhaupt möglich war, mehrere Elektroden von demselben Potential herzustellen, und ferner zu ermitteln, ob dieselben ihre Spannung mit der Zeit ändern. Die folgende Tabelle giebt hierüber Auskunft. Die Concentration der Lösung war $^1/_{100}$ normal.

Digitized by Google

Tabelle I.

Elektrode I		Elektrode II	
Minuten nach d. Eintauchen	E.M.K. in Volt beobachtet	Minuten nach d. Eintauchen	E.M.K. in Volt beobachtet
1	0,358[1])	1	0,313
2	0,339	2	0,283
4	0,302	3	0,273
6	0,269	4	0,264
8	0,241	5	0,260
10	0,226	16	0,221
16	0,213	36	0,181
21	0,209	66	0,173
26	0,207	12 Stunden	0,170
12 Stunden	0,170		

Die Potentiale nehmen, wie aus der Tabelle I hervorgeht, sehr schnell mit der Zeit ab. Mag der Anfangswerth der Spannung auch noch so verschieden sein, in dieser Beziehung verhalten sich alle von mir untersuchten Elektroden gleich. Das Sinken des Potentials war nach 12 Stunden noch nicht zum Abschluss gekommen, nach einigen Tagen wurden noch niedrigere Werthe gefunden.

Ein ähnliches Verhalten ist schon öfters beobachtet worden, so von J. Bernfeld an Schwefelmetallelektroden und von Hrn. Herschkowitsch[2]) an Legirungen. Auch Kupferoxydelektroden zeigen dasselbe, wie folgendes Beispiel zeigt.

Tabelle II.

Minuten nach d. Eintauchen	E.M.K. in Volt beobachtet	Stunden nach d. Eintauchen	E.M.K. in Volt beobachtet
1	0,226	4	0,208
20	0,224	12	0,188
40	0,222	24	0,175
60	0,222	48	0,170

Wie aus späteren Messungen hervorgeht, nimmt auch der letzte Werth noch fortwährend ab.

1) Die Zahlen sind auf die Normalelektrode bezogen.

2) W. Herschkowitsch, Ztschr. f. physikal. Chem. 27. p. 123. 1898.

Digitized by Google

§ 7. Um die im Vorhergehenden entwickelte Theorie zu prüfen, wurden nur Elektroden genommen, die schon mindestens 24 Stunden in Kalilauge gelegen hatten und deren Potentiale dadurch während der nachfolgenden Versuche kaum merklich abnahmen.

Die folgenden Tabellen enthalten die Versuchsergebnisse mit *Kupferoxydul*. K bedeutet die Concentration der Lösung, die römischen Zahlen die Nummern der Elektroden. Unter $\Delta\pi$ steht die Zunahme des Potentials, wenn die Concentration auf das Zehnfache wächst.

Tabelle III.

K	Elektrode I		Elektrode II		Elektrode III	
	E.M.K. in Volt beob.	$\Delta\pi$	E.M.K. in Volt beob.	$\Delta\pi$	E.M.K. in Volt beob.	$\Delta\pi$
$^1/_{100}$	0,2165	0,0569	0,2149	0,0585	0,2149	0,0595
$^1/_{10}$	0,2734	0,0592	0,2734	0,0685	0,2734	0,0688
$^1/_1$	0,3326		0,3419		0,3417	

K	Elektrode IV		Elektrode V		Elektrode VI	
	E.K.M. in Volt beob.	$\Delta\pi$	E.K.M. in Volt beob.	$\Delta\pi$	E.K.M. in Volt beob.	$\Delta\pi$
$^1/_{100}$	0,2142	0,0592	0,2130	0,0586	0,2130	0,0590
$^1/_{10}$	0,2734	0,0627	0,2716	0,0645	0,2720	0,0650
$^1/_1$	0,3361		0,3361		0,3370	

Die gefundenen Zahlen (unter $\Delta\pi$) sind etwas grösser, als es die Theorie verlangt. Woher dies rührt, vermag ich zur Zeit nicht anzugeben; vielleicht findet noch ein zweiter chemischer Process statt, der in der Theorie nicht berücksichtigt wurde. Jedenfalls geht aber aus den gefundenen Zahlen hervor, dass der chemische Process im wesentlichen so verläuft, wie im § 3 entwickelt worden ist.

Digitized by Google

Zu den Messungen an Concentrationsketten mit Kupferoxyd wurden Elektroden benutzt, bei denen das Kupferoxyd auf Platin niedergeschlagen war.

Tabelle IV.

K	Elektrode I		Elektrode II		Elektrode III	
	E.K.M. in Volt beob.	$\Delta\pi$	E.K.M. in Volt beob.	$\Delta\pi$	E.K.M. in Volt beob.	$\Delta\pi$
$^1/_{100}$	0,1862	0,0589	0,1901	0,0577	0,1874	0,0583
$^1/_{10}$	0,2454	0,0565	0,2478	0,0550	0,2451	0,0565
$^1/_1$	0,3016		0,3028		0,3016	

K	Elektrode IV		Elektrode V		Elektrode VI	
	E.K.M. in Volt beob.	$\Delta\pi$	E.K.M. in Volt beob.	$\Delta\pi$	E.K.M. in Volt beob.	$\Delta\pi$
$^1/_{100}$	0,1862	0,0598	0,1874	0,0604	0,1900	0,0551
$^1/_{10}$	0,2460	0,0556	0,2478	0,0575	0,2451	0,0635
$^1/_1$	0,3016		0,3053		0,3086	

Die Uebereinstimmung zwischen dem theoretisch berechneten Werth 0,574 und den unter $\Delta\pi$ verzeichneten Zahlen ist genügend.

§ 8. Da die Kupferoxydul- und Kupferoxydelektroden ihr Potential mit der Zeit änderten, so versuchte ich, ob ich diesen Vorgang nicht durch Einwirkung von Licht oder Wärme beeinflussen konnte. Dazu wurden mehrere Elektroden in Gefässen mit Kalilauge gebracht und dann der Einwirkung von rothem, gelbem, grünem und blauem Licht ausgesetzt und von Zeit zu Zeit ihr Potential gegen die Normalelektrode gemessen. Die folgende Tabelle giebt die Versuchsergebnisse wieder. Die römischen Zahlen bedeuten wieder die Nummer der Elektrode.

Digitized by Google

Tabelle V.

	Potential nach		
	1 Stunde	6 Stunden	24 Stunden
roth I	0,1961	0,1942	0,1942
„ II	0,1961	0,1942	0,1937
gelb I	0,1813	0,1813	0,1754
„ II	0,1735	0,1720	0,1696
blau I	0,1904	0,1886	0,1829
„ II	0,1904	0,1873	0,1810

Die Elektroden waren von vornherein nicht alle gleich, wie aus der ersten Columne hervorgeht. Das Potential nahm bei allen mit der Zeit ab, bei denen, die unter blauem Licht standen, jedoch am schnellsten, bei denen unter rothem Licht am langsamsten. Doch sind die Differenzen nur sehr klein.[1]) Eine Bestätigung dieser Beobachtungen enthält der nächste Abschnitt.

§ 9. Um die beim *Belichten der Kupferoxyd-, bez. Kupferoxydulelektroden auftretenden Ströme* zu messen, verfuhr ich wie im § 2 beschrieben. Die beiden Elektroden wurden mit dem Du Bois-Rubens'schen Galvanometer verbunden, die eine derselben wurde mit der Bogenlampe belichtet. Um einheitliches Licht herzustellen, wurden die Landolt'schen Strahlenfilter[2]) benutzt.

Reines Kupferoxydul war nicht lichtempfindlich. Von den vielen Kupferoxydelektroden, welche ich untersucht habe, theile ich drei Beispiele mit.

CuO-Potential gegen $^1/_{100}$-norm. KOH 0,1993 Volt.

Rothes Licht: Die bestrahlte Platte wird zuerst stark positiv, sehr bald aber negativ.

1) Andere Beobachtungsreihen gaben mir nicht so sichere Resultate, wie die in der obigen Tabelle angeführten. Selbst im Dunkeln sinkt das Potential bei verschiedenen Elektroden verschieden schnell, sodass es sehr schwer ist, vergleichende Messungen anzustellen. Ich habe diesen Abschnitt nur deswegen angenommen, weil im Folgenden die hier gefundenen Resultate bestätigt werden.

2) H. Landolt, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin, p. 923—935. 1894.

Digitized by Google

Gelbes Licht: Aehnliches Verhalten.

Grünes Licht: Die bestrahlte Platte wird schwach negativ und bleibt negativ, solange belichtet wurde.

Blaues und violettes Licht: Die bestrahlte Platte wird stark negativ.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass beim Belichten mit gelben und grünen Strahlen zwei Aenderungen auf der Oberfläche eintreten. Die erste, welche das CuO positiv macht, tritt schneller ein als die zweite, durch welche der negative Zustand bedingt wird. In blauem und violettem Licht tritt beim Beginn des Bestrahlens sofort der negative Zustand der belichteten Platte ein.

CuO-Elektrode II. Potential gegen $^1/_{100}$-norm. KOH 0,1810 Volt.

Rothes und gelbes Licht: Die bestrahlten Platten wurden stark positiv. Der Ausschlag nahm bald an Grösse ab, ohne jedoch ins Negative überzugehen.

Grünes und blaues Licht: Beim Bestrahlen mit grünem Licht trat kein Ausschlag ein; bei Anwendung von blauem Licht wurde die belichtete Platte schwach negativ.

CuO-Elektrode III. Potential gegen $^1/_{100}$-norm. KOH 0,16 Volt.

Die belichtete Platte wurde stets positiv, am stärksten unter rothem Licht, am schwächsten unter violettem.[1])

Fassen wir das Gemeinsame aus diesen Beobachtungen zusammen, so lässt sich dasselbe folgendermaassen ausdrücken: Elektroden mit niederem Potential werden beim Belichten stets positiv, Elektroden mit hohem Potential werden unter rothem Licht positiv, unter blauem Licht negativ.

§ 10. Auf Grund der früheren Versuche ist es möglich, sich eine Vorstellung von diesem verschiedenartigen Verhalten der Elektroden zu bilden. Das Kupferoxyd erleidet eine langsame Umwandlung, infolge dessen sein Potential sinkt (vgl. § 6) oder was dasselbe ist, die Lösungstension seines Sauerstoffs abnimmt. Ist die Umwandlung ganz vollendet, ist also das

1) Da Hr. W. Hankel (Wied. Ann. 1. p. 419. 1877) das Verhalten verschiedener Kupferoxydelektroden gegen das Licht genau beschrieben, und meine Angaben im wesentlichen mit den seinigen übereinstimmen, so begnüge ich mich mit diesen kurzen Angaben.

Digitized by Google

Potential so tief wie möglich gesunken, so kann das Licht nur eine Erhöhung des Lösungsdrucks des Sauerstoffs hervorrufen. Sobald aber die negativen OH-Jonen sich von der Kupferelektrode loslösen, bleibt dieses positiv geladen zurück.

Auf den Kupferoxydelektroden mit hohem Potential ruft dagegen das Licht zweierlei Wirkungen hervor. Nach den im § 8 mitgetheilten Versuchen bewirkt violettes Licht, dass sich das Oxyd schneller in die Modification mit geringerem Potential umwandelt, als rothes Licht, welches in dieser Hinsicht ohne Einfluss ist. Fällt also violettes Licht auf die eine der beiden Elektroden, so geht die obenerwähnte Umwandlung von Statten, und die belichtete Platte wird negativ; trifft dagegen rothes Licht die Kupferoxydelektroden, so bewirkt dies, wie in dem vorhergehenden Fall, eine Erhöhung der Lösungstension des Sauerstoffs und die belichtete Platte wird positiv.

Das eigenthümliche Verhalten mancher Elektroden, aus dem positiven Zustand in den negativen überzugehen, hängt vielleicht damit zusammen, dass auch das Potential des Kupferoxyduls allmählich sinkt. Hat sich beim Belichten also Kupferoxydul gebildet, dessen Potential rascher abfällt, als das des auf der anderen Elektrode gebildeten Kupferoxyds, so muss die erste Platte negativ werden. Versuche, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, sind alle gescheitert, da es mir nicht gelang, die Umwandlungsgeschwindigkeiten des Kupferoxyds und Oxyduls zu messen, weil die meisten Elektroden sich recht verschieden voneinander verhielten.

Resultate.

1. Das Licht vermag die Oberfläche absolut reiner Metalle elektromotorisch nicht zu verändern; die von früheren Forschern beim Belichten von einer von zwei gleichartigen Elektroden beobachteten Ströme rühren wahrscheinlich von einer Abnahme der Polarisation oder von einem besonderen Einfluss auf die auf der Oberfläche occludirten Gase her.

2. Es wird die Theorie der Stromerzeugung von Kupferoxydelektroden in verschieden concentrirten Lösungen entwickelt und durch Versuche bestätigt.

3. Kupferoxydul und Kupferoxyd erleiden eine langsame Umwandlung, infolge deren ihr Potential sinkt.

Digitized by Google

4. Kupferoxyd mit niederem Potential wird im Licht stets positiv; das Licht erhöht also die Lösungstension des Sauerstoffs. Kupferoxyd mit hohem Potential wird im rothen Licht positiv, im violetten negativ. Im ersten Fall erhöht das Licht die Lösungstension des Sauerstoffs, im zweiten Fall bewirkt das Licht eine schnellere Umwandlung in die Modification mit niederem Potential.

Erlangen, Physikalisches Institut, 18. Januar.

(Eingegangen 19. Januar 1899.)

Digitized by Google

5. *Eine neue Methode zur Demonstration der elektrischen Drahtwellen; von W. D. Coolidge.*

(Hierzu Taf. II u. III, Fig. 4—13.)

I. Theil.

§ 1. Arons[1]) hat eine Methode zur Demonstration von elektrischen Drahtwellen angegeben. Nach dieser Methode spannt man die Lecher'schen Drähte in einer langen Vacuumröhre aus. Wird nun der Erreger in Gang gesetzt und das Zimmer verdunkelt, so sieht man, dass die Röhre in ihrer ganzen Länge aufleuchtet. Legt man aber zwei Metallbügel auf die Drähte, einen vor und den anderen hinter die Röhre und zwar in der Weise, dass die Entfernung zwischen den zwei Bügeln ein Vielfaches einer halben Wellenlänge beträgt, so kommen stehende Wellen zu Stande. Die Röhre wird nicht mehr gleichmässig erleuchtet, sondern über den Knoten der elektrischen Kraft bleibt das Leuchten vollständig aus, dazwischen über den Bäuchen der elektrischen Kraft wird die Röhre am stärksten erleuchtet. Die Länge der Röhre betrug 2,5 m, und man konnte fünf Bäuche gleichzeitig in der Röhre sehen. Das entspricht einer Wellenlänge von 1 m.

Nun arbeitete ich vor einiger Zeit in einem verdunkelten Zimmer mit einem kleinen modificirten Blondlot'schen Erreger.[2]) Die Lecher'schen Drähte, die damit verbunden waren, befanden sich in freier Luft. Die Wellenlänge des Erregers war ca. 70 cm und die Lecher'schen Drähte waren 1 mm dick. Dabei war ein schwaches Aufleuchten der Drähte zu beobachten. Seitdem habe ich die Bedingungen des Versuches vielfach verbessert, sodass es jetzt leicht möglich ist, nicht nur Wellen von 1 m Länge, sondern auch solche von nur 12 cm Länge durch einfaches Aufleuchten der Drähte nachzuweisen. Die Drähte liegen dabei immer in freier Luft. Die Erschei-

1) L. Arons, Wied. Ann. **45.** p. 553. 1892.
2) R. Blondlot, Compt. rend. **113.** p. 628. 1891.

Digitized by Google

nung ist nicht so weit sichtbar, wie wenn die Drähte nach Arons sich im Vacuum befinden; dafür aber hat die Anordnung andere grosse Vortheile, die man kaum hervorzuheben braucht. Erstens ist sie einfacher — man braucht sich keine grosse Vacuumröhre anzuschaffen; zweitens hat man die Möglichkeit, Metallbügel auf den Drähten, wo man will, anzubringen; drittens sind die Oberschwingungen ebensogut wie die Grundschwingung zu sehen und viertens ist es leicht, den Einfluss des umgebenden Mediums auf die Wellenlänge zu zeigen.

Im Folgenden sollen zuerst die Einzelheiten der Anordnung und nachher einige photographische Aufnahmen von den leuchtenden Drähten besprochen werden.

Der Erreger.

§ 2. Dieser war, wie schon vorher erwähnt wurde, ein modificirter Blondlot'scher Erreger. Für diese Versuche, wenigstens beim Gebrauch von kleinen Erregern, ist die Modification unbedingt nothwendig und überhaupt, wo sehr starke Schwingungen erwünscht sind, kann ich diese Form sehr empfehlen. Der Secundärkreis hat einen ebenso grossen Durchmesser als der Primärkreis und liegt gerade unter ihm. Zwischen beide werden Glimmerblätter geschoben. Fig. 1 zeigt einen solchen Erreger, dessen Wellenlänge ca. 35 cm ist. Die Abänderungen des ursprünglichen Blondlot'schen Erregers wurden dadurch nöthig, dass bei diesem eine so grosse Annäherung der zwei Kreise,

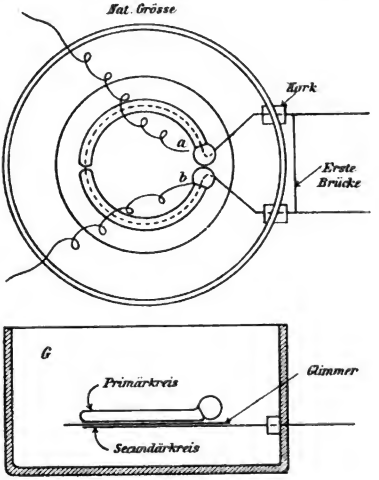


Fig. 1.

Digitized by Google

wie sie nöthig ist, um möglichst kräftige Schwingungen zu erzielen, aus zwei Gründen nicht ausführbar war.

1. Es sprangen Funken über.

2. Wurde eine Influenzmaschine als Elektricitätsquelle angewandt und war die Erregung sehr kräftig, so gerieth der Secundärkreis in starke mechanische Oscillationen, die erstens eine Unregelmässigkeit in der Periode des Erregers bedingten und zweitens, wenn die gegenseitige Entfernung der beiden Kreise nicht sehr gross war, ein häufiges Ueberspringen von Funken ermöglichten. Dieses Zustandekommen von mechanischen Oscillationen glaubte ich beseitigen zu können durch Benutzung von einer zweiten Zuleitungsfunkenstrecke bei *b*. Dieses war jedoch im allgemeinen nicht der Fall.

Indem man einen Kreis unter und parallel zu dem anderen bringt und die kugeltragenden Enden des Primärkreises ein wenig aufbiegt, wie aus der Zeichnung ersichtlich, kann man Glimmerblätter dazwischen schieben — Glimmer bietet ja dem Durchgang von Funken einen grossen Widerstand. So kann man gleichzeitig die Wirkung vom Primärkreis auf den Secundärkreis möglichst steigern und die störenden Oscillationen des Secundärkreises beseitigen.

Als Entladungskugeln im Primärkreise wurde stets Messing verwendet. Obgleich die Kugelform die günstigste ist, wo kleine Intensität gebraucht wird, ist sie nicht die beste Form, wenn möglichst kräftige Schwingungen erwünscht sind, und zwar aus folgendem Grunde: die Bahn, welche die Funken nehmen können, ist sehr beschränkt, und wenn der Zeitintervall zwischen den Funken sehr kurz ist, so wird die Bahn mit Kohlenpartikelchen sehr stark beladen. Diese bedingen eine sehr grosse Widerstandsverminderung und deshalb eine Intensitätsschwächung. Deshalb ist es besser, wenn die gegenüberstehenden Flächen, die von den Funken wirklich benutzt werden, etwas grössere Ausdehnung haben. Ich wurde darauf aufmerksam durch die Beobachtung, dass kugelförmige Elektroden, die durch langen Gebrauch die Form, Fig. 2, angenommen haben, wirksamer sind als die neuen kugelförmigen Elektroden, durch welche ich die abgenutzten

Fig. 2.

Digitized by Google

oft ersetzt habe. Ein Paar Elektroden, die diese Form einmal besitzen, behalten dieselbe bis zur völligen Abnutzung — die gegenüberstehenden Flächen bleiben parallel und sehr eben.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, befindet sich bei *a* eine Zuleitungsfunkenstrecke.[1])

Das Gefäss *G* wurde mit Petroleum gefüllt.

Die Lecher'schen Drähte.

§ 3. Den Durchmesser habe ich von 1 mm bis 0,1 mm variirt, und es ergab sich, wie zu erwarten war, dass das Aufleuchten desto leichter eintrat, je dünner die Drähte waren. Aus drei Gründen wurde noch dünnerer Draht nicht versucht: erstens wäre er für Vorlesungszwecke zu spröde gewesen; zweitens wäre die räumliche Dämpfung wegen erhöhten Widerstandes zu gross gewesen und drittens wäre das Aufleuchten nicht so weithin sichtbar gewesen. Am zweckmässigsten zeigte sich Messingdraht von 0,1 mm Durchmesser.

Die Entfernung zwischen den Drähten wurde zwischen 2 mm und 30 mm geändert, und eine Entfernung von 10 bis 20 mm erwies sich als die beste. War die Entfernung zu klein, so traten Funkenentladungen zwischen den Drähten ein, und die Wirkung war eine unregelmässige. Diese Unregelmässigkeit wird durch kleine Krümmungen in den Drähten hervorgerufen. Je kleiner die gegenseitige Entfernung, desto mehr macht sich der Einfluss dieser Krümmungen geltend.

Ausser einfachen Drähten probirte ich Streifen von dünnem Kupferblech, die so aufgespannt wurden, dass sie in einer Ebene lagen. Fast die ganze Entladung fand jetzt zwischen den inneren Kanten statt, und war deshalb von jeder Stelle aus zu sehen. Es ist aber schwer zu erreichen, dass die inneren Kanten parallel zu einander stehen; deshalb sind die so erhaltenen Lichterscheinungen nicht so regelmässig wie bei der Anwendung von dünnen Drähten. Dann probirte ich Stanniolstreifen, welche auf einen langen Glasstreifen geklebt

1) Auf die Nothwendigkeit einer solchen Funkenstrecke hat P. Drude in der Zeitschr. f. Physik. Chem. **23.** p. 271. 1893 aufmerksam gemacht.

Digitized by Google

waren, in der Hoffnung, dass die Entladung durch das Vorhandensein einer Oberfläche sehr erleichtert sein würde. Das Resultat war unbefriedigend, weil die Capacität der Streifen durch das Glas sehr gesteigert wurde, und das Potential sich deshalb erniedrigte. Ausserdem probirte ich Schnüre, die aus spiralig aufgerolltem, feinem Draht bestanden. Diese zeigten sich nicht ungeeignet — das Aufleuchten tritt leicht ein, und die Schnüre waren nicht leicht zerbrechlich; aber die Erscheinung war wieder weniger regelmässig als beim Gebrauch von einfachen Drähten.

Die Brücken.

§ 4. Je länger die erste Brücke, desto mehr Energie geht über die Brücke in die hinter ihr liegenden Drähte[1]) und desto grösser wird die Dämpfung. Wählt man die erste Brücke zu lang, so leuchten die Drähte sehr hell auf, aber die Knoten werden nicht scharf definirt. Am zweckmässigsten ist es, wenn man die erste Brücke solange verlängert, als die Knoten scharf definirt bleiben. Selbstverständlich wird diese Brückenlänge für jeden Erreger eine andere sein. Eine Erdleitung soll auf die Mitte der ersten Brücke gelegt werden. Die letzte Brücke soll möglichst kurz sein. Will man mehrere Bügel gleichzeitig auf die Drähte legen, so nimmt man am besten jeden Bügel etwas kürzer als den vorhergehenden. Man hat nur zu beachten: ist ein Bügel zu kurz, so wird zu viel Energie daran reflectirt und zu wenig geht über die Brücke weiter, um zum Nachweis von Wellen dahinter zu dienen, und ist er zu lang, so wird nicht genug Energie daran reflectirt, um zum Nachweis einer Welle zwischen dieser und der vorhergehenden Brücke zu dienen.

Verdunkelung des Zimmers.

§ 5. Das Zimmer muss möglichst gut verdunkelt werden, und man muss dafür sorgen, dass die Funkenstrecken des Erregers und des Tesla'schen Apparates nicht zu sehen sind und ausserdem, dass sie kein Licht auf die Drähte werfen.

---

1) Vgl. P. Drude, Abhandl. d. K. S. Gesellsch. d. Wissensch. 11. p. 73. 1896.

Digitized by Google

Die Elektricitätsquelle.

§ 6. Es wurden probirt: 1. ein Inductorium; 2. ein Inductorium mit einem Tesla'schen Apparat; 3. eine Influenzmaschine; 4. eine Influenzmaschine mit einem Tesla'schen Apparat.

1. *Inductorien* von sehr verschiedenen Dimensionen mit Wagner'schem, Quecksilber-, und Deprez-Unterbrecher wurden probirt. Aber alle erwiesen sich ungeeignet für die Erzeugung von sehr kräftigen Schwingungen. Drude[1]) hat schon darauf hingewiesen, dass, selbst wenn man denselben Unterbrecher verwendet, die Dimensionen des Inductoriums nicht gleichgültig sind. Aus meinen Versuchen mit verschiedenen Inductorien und mit der Influenzmaschine scheint mir der Grund dafür in der Capacität des Secundärkreises der verschiedenen Inductorien zu liegen. Diese Ansicht wird unter anderem dadurch unterstützt, dass der Zusatz von noch so wenig Capacität bei Anwendung der Influenzmaschine eine Intensitätsverminderung in den Schwingungen des Erregers bedingt. Die Funken in diesem, sowie in dem Falle, wo das Inductorium zu stark erregt wird, sind zu dick. Man kann die Schwingungen des Inductoriums durch Einschaltung eines nassen Bindfadens beliebig dämpfen, ohne dabei irgend eine Aenderung in der Intensität der Erregerschwingungen wahrnehmen zu können.

2. *Inductorium mit Tesla'schem Apparat.* Die Erregerschwingungen, die man in der Weise erzielen konnte, waren denjenigen, die man durch Benutzung des besten Inductoriums allein erzielen konnte, an Intensität weit überlegen. Jedes Inductorium, welches genügende Spannung lieferte und mit einem schnellen Unterbrecher versehen war, zeigte sich als geeignet zur Speisung des Tesla'schen Apparates. Der verwendete Tesla'sche Apparat hatte die folgenden Dimensionen:

	Primärspule	Secundärspule
Länge	41 cm	41 cm
Durchmesser . . .	5 „	6,5 „
Anzahl Windungen .	11	191
Drahtdurchmesser .	2 mm	1 mm

1) P. Drude, Wied. Ann. **55.** p. 639. 1895.

Digitized by Google

Ich habe keinen anderen Tesla'schen Apparat probirt; aber es scheint mir höchst wahrscheinlich, dass für Messzwecke, wo so grosse Intensität nicht nöthig ist, ein kleiner Tesla'scher Apparat geeigneter sein würde.

Ein Vortheil beim Gebrauch des Tesla'schen Apparates besteht auch darin, dass man die Funkenstrecken des Erregers reguliren kann, ohne dabei einen unangenehmen Schlag zu bekommen. Da man die Funkenstrecken am zweckmässigsten in einem verdunkelten Zimmer regulirt, wo eine zufällige Berührung mit den Zuleitungsdrähten des Erregers leicht möglich ist, so ist dieser Vortheil nicht zu unterschätzen.

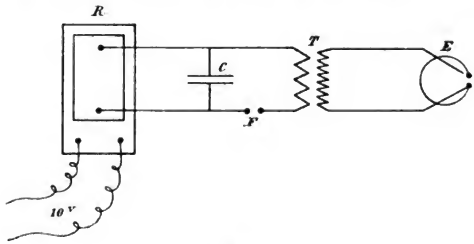


Fig. 3.

In der Anordnung (vgl. Fig. 3) bedeutet: *R* Ruhmkorff, *C* Capacität (Leydener Flaschen), *F* Funkenstrecke (Zinkelektroden in Luft), *T* Tesla'scher Transformator, *E* Erreger.

3. *Influenzmaschine.* Ich benutzte eine Toepler'sche Maschine mit 20 rotirenden Scheiben. Die Scheiben hatten 26 cm im Durchmesser und wurden durch einen kleinen Elektromotor getrieben. Die Maschine wurde ohne Leydener Flaschen gebraucht. Die so erzeugten Schwingungen waren höchst kräftig und regelmässig, und ich habe die Maschine gebraucht, um die folgenden Aufnahmen zu machen.

4. *Influenzmaschine mit Tesla'schem Apparat.* Die so erhaltenen Schwingungen waren viel schwächer als die durch die Maschine allein erzeugten. Der Grund dafür lag ohne Zweifel in den Dimensionen des Tesla'schen Apparates. Er war zu gross für diesen Zweck. Für Resonanz in dem Tesla'schen Apparate war eine ziemlich grosse Capacität in dem

Digitized by Google

Primärkreise nöthig, und die Influenzmaschine war nicht im Stande, eine genügende Menge Elektricität zu liefern, um diese Capacität über eine genügend lange Funkenstrecke oft genug zur Entladung zu bringen. Ein Tesla'scher Apparat von kleineren Dimensionen, welcher nur dazu dienen sollte, das Potential zu steigern, ohne die Entladungsfrequenz zu klein zu machen, hätte sich vielleicht als zweckmässig erwiesen.

Beschreibung der Aufnahmen (Tafel II u. III).

§ 7. Zu derselben wurde das Zimmer möglichst dunkel gemacht; die Drähte wurden, wie gewöhnlich, horizontal aufgespannt, und der photographische Apparat befand sich senkrecht darüber. Platten von mässiger Empfindlichkeit wurden benutzt und die Expositionszeit beim Gebrauch von Blende $F/16$ war im Durchschnitt 12 Minuten. In allen Fällen hätte ich mehr Wellen photographiren können, wenn das Zimmer höher gewesen wäre, oder wenn ich ein Weitwinkelobjectiv gehabt hätte.

In den Photographien sind die Brückenlagen durch Pfeile angedeutet — die erste Brücke, vom Erreger aus gerechnet, befindet sich immer rechts auf den Bildern.

Für Figg. 4, 5, 6 und 7 wurde ein Erreger von 5 cm Durchmesser gebraucht, welcher eine Wellenlänge von ca. 74 cm besass.

Fig. 4 zeigt zwei Bäuche. Die zweite Brücke liegt links (nicht auf dem Bilde zu sehen). Dass Energie an der ersten Brücke reflectirt wurde, sieht man daraus, dass die Drähte hinter der Brücke (links) viel schwächer aufleuchten als vor derselben. Dieses bemerkt man auf allen Bildern, wo dieser Theil des Kreises photographirt wurde.

Fig. 5. Aus derselben ist ersichtlich, dass freie Enden einen Bauch der elektrischen Kraft bedingen. Die Drähte endeten hier frei ohne zweite Brücke. Hieraus erkennt man auch den Einfluss des Drahtdurchmessers auf die Schwingungsintensität. Aussen rechts bei *a* auf dem Bilde sieht man, wo die 0,1 mm Lecher'schen Drähte an die 1 mm Erregerdrähte gelöthet sind. Die ersteren leuchten hell auf, während die letzteren, obgleich sie dem Schwingungsbauch sogar näher liegen, kaum aufleuchten.

Digitized by Google

Fig. 6. Hier sehen wir die erste Oberschwingung — drei Bäuche. Die zweite Brücke liegt auf einem Knoten der Oberschwingung, welcher — wie aus dem Vergleich mit Fig. 4 zu ersehen — ca. dem Bauch der Grundschwingung entspricht. Der Intensitätsunterschied in den drei Bäuchen ist sehr auffallend und war immer zu beobachten, sowohl bei der Grundschwingung als bei der Oberschwingung, falls zwischen der ersten und der zweiten Brücke mehr als zwei Bäuche vorhanden waren. Die Ursache ist wohl in dem Aufleuchten und in dem mit diesen verbundenen Energieverlust zu suchen, weil eine solche starke Abnahme der Intensität von beiden Brücken nach dem mittleren Bauche zu nicht vorhanden ist, falls die Drähte nicht aufleuchten, wie man durch Verschieben einer Vacuumröhre längs der nicht leuchtenden Drähte constatiren kann.

Fig. 7 zeigt den Einfluss des Dielektricums, welches die Drähte umgiebt, auf die Wellenlänge. Ein langer Glasstreifen wurde unter und in Berührung mit den Drähten gehalten. Die Wellenlänge ist dadurch von 14 cm auf 40 cm gebracht worden. Die Unregelmässigkeit in dem Aufleuchten der Drähte kam dadurch zu Stande, dass die Drähte nicht überall in Berührung mit dem Glase gebracht werden konnten. Das dem Erreger zugewendete Ende des Glasstreifens muss unter einen Knoten gebracht werden, sonst bedingt es eine erhebliche Reflexion.

Fig. 8. Hier wurden Streifen von Kupferblech, 0,08 mm dick und 2 mm breit, anstatt Drähten verwendet. Die Entfernung zwischen den Streifen betrug 6 mm. Die Wellenlänge, auf den Streifen gemessen, ist hier kleiner als wenn sie auf den Drähten gemessen wird — die Entfernung zwischen zwei benachbarten Knoten betrug nur 33 cm gegen 37 cm auf den Drähten. Der Grund dafür liegt in den Seitenentladungen — diese wirken als angehängte Capacitäten.[1]) Wie aus dem Bilde ersichtlich ist, findet fast die ganze Energieausstrahlung zwischen den inneren Kanten statt — die äusseren leuchten kaum auf.

Figg. 9, 10 und 11. Hierzu wurde ein grösserer Erreger gebraucht. Dieser Erreger war von ähnlicher Construction,

1) Morton, Phil. Mag. 43. p. 383. 1897.

Digitized by Google

hatte 10 cm im Durchmesser und besass eine Wellenlänge von ca. 140 cm. Die Entfernung zwischen den Drähten war dieselbe als früher, aber der photographische Apparat war weiter entfernt.

Fig. 9 zeigt zwei Bäuche von der Grundschwingung. Im zweiten Bauch (links) macht sich die erste Oberschwingung merklich.

Fig. 10 zeigt die erste Oberschwingung — einen Bauch.

Fig. 11 zeigt die zweite Oberschwingung — einen Bauch.

Diese Oberschwingungen sind etwas kürzer als die erste und zweite Octave — das stimmt ja mit den Beobachtungen überein.

Fig. 12. Hierzu wurde ein kleinerer Erreger gebraucht — dieser hatte 2 cm im Durchmesser und besass eine Wellenlänge von 35 cm. Vier Bäuche sind zu sehen. Auf jedem Knoten befand sich eine Brücke. — Der Versuch ist für Vorlesungszwecke lehrreich, weil er zeigt, wie viel Energie auf jeder Brücke reflectirt wird. Dieser Reflexion zufolge sieht man, dass jede Welle schwächer als die vorhergehende ist. Für Fig. 9 betrug die Länge der 1., 2., 3., 4. und 5. bez. Brücken 15, 10, 8, 6 und 2 cm.

Fig. 13. Dieses Bild wurde mit dem kleinsten Erreger aufgenommen. Dieser war 1 cm im Durchmesser und besass eine Wellenlänge von 12 cm. Mit diesem Erreger waren auch 6 und 7 Bäuche leicht zu beobachten.

II. Theil.

§ 8. Indem ich mit Schwingungen von kurzer Periode arbeitete, bemerkte ich, dass die dünnen Lecher'schen Drähte für solche Schwingungen ein viel empfindlicherer Indicator waren als die Zehnder'sche Röhre.[1]) Für die 12 cm-Wellen, die mein kleiner Erreger aussandte, sprach die Röhre gar nicht an — die Drähte aber, wie aus Fig. 13 ersichtlich, leuchteten hell auf. Dann probirte ich eine sehr kleine Vacuumröhre, welche Hr. Prof. Drude früher gebraucht und für kurze Wellen sehr empfindlich gefunden hatte. Die Röhre zeigte sich etwas empfindlicher als die dünnen Drähte. Aber die Thatsache, dass

1) Vgl. B. Zehnder, Wied. Ann. **47**. p. 82. 1892.

Digitized by Google

die blossen Drähte an Empfindlichkeit den empfindlichsten Röhren vergleichbar waren, regte mich zu weiteren Versuchen an. Die Lecher'schen Drähte wurden auf einer kurzen Strecke ins Vacuum gebracht. Die so entstehenden Röhren sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

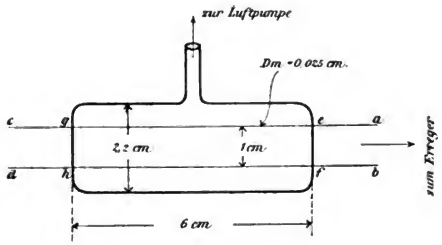


Fig. 14.

1. Röhre (Fig. 14). Bei *a* und *b* wurden die Erregerdrähte und bei *c* und *d* die weitergehenden Lecher'schen Drähte angelöthet. Der kleine Erreger (Wellenlänge = 12 cm) wurde gebraucht. Bei *e*, *f*, wo die Drähte das Glas durchsetzen, wurde die erste Brücke gelegt und damit die Glaswand bei *g*, *h* nicht störte, wurde die Länge der Röhre gleich 6 cm (der halben Wellenlänge) genommen. Unter einem Drucke von ca. 5 mm zeigte sich die Röhre viel empfindlicher als bei atmosphärischem Druck.

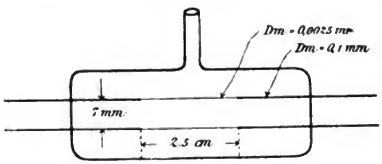


Fig. 15.

Die 2. Röhre war ganz ähnlich, nur die Drähte waren dünner, 0,1 mm im Durchmesser. Sie war bedeutend besser.

Die 3. Röhre war viel kleiner — die Länge betrug nur 1,5 cm. Sie sprach sehr schwer an — die Empfindlichkeit nahm mit abnehmendem Druck ab.

Die 4. Röhre (Fig. 15) war sehr empfindlich; aber der in ihr ausgespannte Draht von 0,0025 mm Dicke schien nicht

Digitized by Google

leichter aufzuleuchten als der 0,1 mm-Draht. Das Aufleuchten war am stärksten an den Vereinigungspunkten, wo die Discontinuität im Drahtdurchmesser eine starke Reflexion bedingte.

Die 5. Röhre war der 4. Röhre ganz ähnlich, nur die 0,0025 mm-Drähte waren kürzer, nur 1,7 cm lang. Sie war sehr empfindlich und man hätte damit gute Messungen machen können.

Diese 5. Röhre war so viel empfindlicher für lange Wellen als die Zehnder'sche Röhre, dass ich die beiden für längere Wellen (70 cm) verglich. Sie wurden gleichzeitig auf einen Bauch der elektrischen Kraft gebracht. Bei dem Druck von 5 mm, welcher sich für 12 cm-Wellen als der beste gezeigt hatte, war die neue Röhre weniger, aber bei einem niedrigeren Druck, 1,3 mm, ebenso empfindlich als die Zehnder'sche. Für Wellen von dieser Länge hatte die neue Röhre aber folgenden Nachtheil: die Brückenlage für das Maximalaufleuchten der Röhre war nicht so scharf definirt, weil die Röhre, nachdem sie zum Aufleuchten gebracht war, nicht mehr sehr empfindlich gegen eine Zunahme in der Erregungsstärke war.

Ich kehrte jetzt zu meiner ersten Aufgabe, die Herstellung einer empfindlichen Röhre für kurze Wellen, zurück.

Der Grund, warum Röhre Nr. 5 so empfindlich war, schien mir in der grossen Discontinuität des Drahtdurchmessers zu liegen, und die folgenden 4 Röhren wurden geprüft in der Hoffnung, dass man durch gleiche oder grössere Discontinuität dieselbe Empfindlichkeit erreichen könnte, ohne so dünne Drähte von 0,0025 mm benutzen zu müssen.

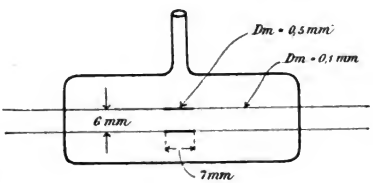


Fig. 16.

Röhre Nr. 6, vgl. Fig. 16, war nicht sehr empfindlich.

Nr. 7 war dieselbe als Nr. 6, nur die Drähte waren 1 cm voneinander entfernt. Sie war nicht besser als Nr. 6.

Nr. 8 war dieselbe als Nr. 7, nur die mittleren Drahtstücken waren 1 mm im Durchmesser und 4 mm lang. Sie war wieder nicht besser als Nr. 6.

Digitized by Google

Mit der 9. Röhre, vgl. Fig. 17, konnte man die Knotenlagen sehr scharf bestimmen, aber sie war nicht so empfindlich als die 5. Röhre.

Nr. 10 war dieselbe als Nr. 5, nur die 0,0025 mm-Drähte waren 3 mm lang. Sie war nicht so gut.

Nr. 11 war wieder dieselbe als Nr. 5, nur die Entfernung zwischen den Drähten betrug 3 mm. Sie war wieder nicht so gut als Nr. 5.

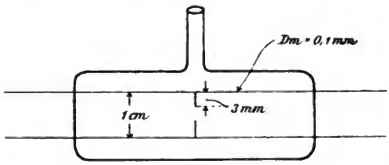


Fig. 17.

§ 9. Röhre Nr. 5 war, wie schon erwähnt, für kurze Wellen sehr befriedigend; aber eine solche Röhre ist etwas umständlicher als eine elektrodenlose Röhre, die man einfach auf die Drähte legen kann. Deshalb machte ich jetzt einen Versuch mit elektrodenlosen Röhren. Die kleine Röhre, welche ich früher erwähnt habe, war so viel empfindlicher für kurze Wellen als eine Zehnder'sche Röhre, dass ich mich wunderte, ob eine noch kleinere Röhre vielleicht noch empfindlicher sein würde. Will man nun verschiedene Röhren vergleichen, um zu sehen, ob die Grösse von Einfluss ist, so muss man dafür sorgen, dass der Druck und die Füllung in allen gleich sind. Das thut man am besten, indem man die Röhren miteinander in Verbindung bringt.

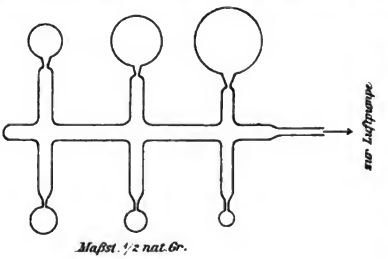


Fig. 18.

Die sechs Kugeln, vgl. Fig. 18, wurden möglichst dünn geblasen, und die Verbindungsröhren, wie aus der Zeichnung ersichtlich, sehr verjüngt, damit das Gas in den Kugeln sich gegen Schwingungen so verhalten solle als ob keine Verbindung zwischen den Röhren bestände. Sie zeigten unter-

Digitized by Google

einander keinen merklichen Unterschied in Empfindlichkeit für kurze Wellen. Sie waren vielleicht ein wenig empfindlicher als die kleine, schon vorher erwähnte elektrodenlose Röhre, waren aber nicht zu vergleichen mit Röhre Nr. 5.

Zum Schlusse danke ich sowohl Hrn. Prof. Dr. P. Drude für viele werthvolle Rathschläge bei dieser Arbeit, als dem Director des physikalischen Institutes, Hrn. Geheimrath Prof. Dr. G. Wiedemann, für das freundliche Interesse, welches er mir stets entgegengebracht hat.

Leipzig, Physik. Inst. d. Univ., December 1898.

(Eingegangen 20. Januar 1899.)

Digitized by Google

6. *Ueber die Spannung an dem Pole eines Inductionsapparates; von A. Oberbeck.*

(Dritte Mittheilung.)[1])

11.

Da das Inductorium im allgemeinen meist benutzt wird, um die Entladungen der Elektricität in Gasen zu erforschen, so habe ich die vorangehenden Untersuchungen hauptsächlich angestellt, um einen Entladungsapparat zu erhalten, dessen Maximalspannungen mit einiger Sicherheit geschätzt werden können, und dann mit Hülfe derselben, die Entladungen durch Gase quantitativ zu verfolgen.

Bei den meisten diesen Gegenstand behandelnden Arbeiten wurden bisher Elektrisirmaschinen benutzt, durch welche gewöhnlich Batterien *langsam* bis zu dem Entladungspotential geladen wurden.

Ich will nicht leugnen, dass diese Methode manche Vortheile vor der Entladung durch das Inductorium voraus hat, besonders die Möglichkeit einer directen Potentialbestimmung durch ein Elektrometer.

Bei dem verwickelten Mechanismus der Gasentladungen und bei den vielen Nebeneinflüssen, welchen Entladungen bei langsamer Potentialsteigerung ausgesetzt sind, Einflüssen, welche erst in neuester Zeit zur Sprache gekommen sind, dürfte das Studium der Gasentladungen des Inductoriums, welche bisher bei qualitativen Versuchen hauptsächlich benutzt wurden, ebenfalls von Nutzen sein.

Bereits in meiner zweiten Mittheilung wurden hohe Entladungspotentiale bei langen Funkenstrecken gemessen.

Im Gegensatz dazu und zum Theil zur Ergänzung dieser Versuche werden hier Entladungen bei kleinen Funkenstrecken in freier Luft (13) sowie bei einer mittleren Funkenstrecke in verschiedenen Gasen (Luft, Wasserstoff, Kohlensäure) und bei verschiedenem Druck besprochen (14).

1) Fortsetzung von Wied. Ann. **64.** p. 193—216. 1898.

Digitized by Google

Besonders bei geringerem Druck gehen die Formen der Entladung (Glimm-, Büschel-, Funkenentladung) bei Veränderung der in Betracht kommenden Umstände ineinander über, sodass in dieser Beziehung die Untersuchung viel mannichfaltiger wird, als bei gewöhnlichem Druck.

12.

Bei allen Versuchen habe ich dasselbe grosse Inductorium benutzt wie früher. Kleinere Spannungen desselben kann man erhalten, entweder indem man in den primären Stromkreis Widerstand einschaltet oder indem man die Spannung des primären Stromes verkleinert, am besten, indem man von beiden Mitteln gleichzeitig Gebrauch macht.

Die früher[1]) beschriebene Anordnung wurde beibehalten. Auch wurde wieder eine Batterie von 9 Accumulatoren benutzt. Doch war in den Zweig *a* ein Widerstand von ungefähr 0,5 Ohm eingeschaltet; ferner in den Zweig *c* ein veränderlicher Widerstand für stärkere Ströme, mit dessen Hülfe in diesen Zweig Widerstände von 0 bis 5 Ohm eingeführt werden konnten.

Der grosse Starkstromwiderstand des Zweiges *b* war derselbe wie früher. Ebenso konnte die Primärspannung bei Unterbrechung des Zweiges *c* durch ein Voltmeter gemessen werden.

Durch Versuche, wie sie in den beiden ersten Mittheilungen beschrieben worden sind, wurde wiederum die Maximalspannung des Inductoriums (S) als Function der Primärspannung (P) festgestellt. Doch musste diese Untersuchung selbstverständlich für jeden Werth des in *c* eingeschalteten Widerstandes gesondert ausgeführt werden. Es wurden von diesem Widerstand benutzt die Contactstellen 0, 2, 4, 8, 10 und betrugen die eingeschalteten Widerstände von:

Nr. 2	0,91 Ohm,	Nr 4	1,51 Ohm,
Nr. 8	3,03 Ohm,	Nr. 10	4,95 Ohm.

In der Folge werde ich stets nur diese *Nummern* zur Bezeichnung der Widerstände anführen. Dieselben stehen in der

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. **64.** p. 95. 1898.

Digitized by Google

obersten Horizontalreihe der folgenden Tabelle 21, in welcher die Resultate der Versuche zusammengestellt sind. Die Primärspannungen sind wiederum in Volt, die Secundärspannungen S in Tausend Volt angegeben. Beide Pole des Inductoriums waren isolirt, während die Spannung des einen Poles untersucht wurde.

Tabelle 21.

P	0	2	4	8	10
2	9,8	—	—	—	—
4	18,9	9,4	—	—	—
6	—	—	9,8	—	—
8	31,9	17,6	12,0	—	—
12	—	23,6	17,6	10,4	—
15	—	—	—	—	8,6
18	—	—	—	15,2	10,7

Die Resultate dieser Versuche sind in der Fig. 1 wiedergegeben. Dabei ist ersichtlich, dass die beiden letzten Curven (entsprechend den grössten Widerständen) geradlinig nach dem Nullpunkt zu verlängert werden können. Die drei anderen Curven sind schwach gekrümmt. Ich habe angenommen, dass auch diese, ihrer beobachteten Krümmung entsprechend, bis zum Nullpunkt verlängert werden durften.

Die Richtigkeit dieser Extrapolationen liess sich bei Gelegenheit der weiter unten zu beschreibenden Versuche prüfen.

Man kann dann zu jeder beobachteten Primärspannung die entsprechende Secundärspannung aus der Figur entnehmen und disponirt auf diese Weise über ein Spannungsintervall von etwa 200 bis zu 30 000 Volt.

13.

Bei den ersten Versuchen über Entladungen in freier Luft wurde das früher beschriebene Funkenmikrometer benutzt. Dasselbe war mit Kugeln von 1 cm Radius versehen, welche mit den isolirten Polen des Inductoriums verbunden waren.

Nachdem eine kleine Funkenstrecke eingestellt und in c ein geeigneter Widerstand eingeschaltet worden war, wurde die Primärspannung mit Hülfe des Starkstromwiderstandes

Digitized by Google

und des früher beschriebenen Kohlenwiderstandes so lange vergrössert, bis Funkenentladung eintrat und bei fortdauerndem Gange des Unterbrechers anhielt. Die Erfüllung beider Bedingungen muss hier hervorgehoben werden, da es vorkam, dass vereinzelte Funken auftraten, die dann zeitweilig wieder versagten.

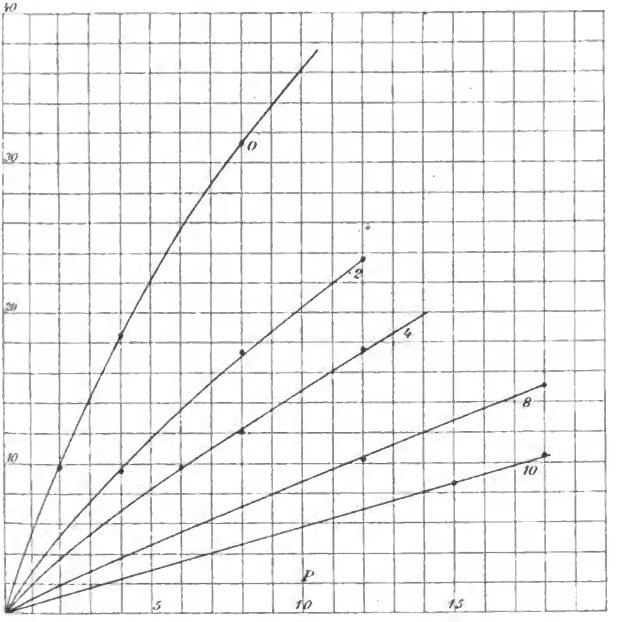


Fig. 1.

Spannungen S als Functionen von P. Beide Pole isolirt.

Hierauf wird der Widerstand in c verändert. Es ergiebt sich eine andere Primärspannung für den Eintritt der Entladung. Dagegen sollten die beiden Secundärspannungen übereinstimmen. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tab. 22 zusammengestellt.

Digitized by Google

In derselben bedeuten F die Funkenstrecken in Centimetern. Es folgen dann unter N die Nummern des eingeschalteten Widerstandes mit den berechneten Secundärspannungen.

Die in derselben Horizontalreihe stehenden Werthe von S, aus denen das Mittel genommen wird, sollten übereinstimmen.

Tabelle 22.

Funkenpotentiale. Kugeln von 1 cm Radius.

F	N	S	N	S	Mittel S
0,2	8	5,8	—	—	5,8
0,4	8	7,6	4	8,0	7,8
0,6	4	9,2	2	9,6	9,4
0,8	4	10,4	2	10,6	10,5
1,0	4	11,8	2	12,0	11,9
2,0	2	17,6	0	18,0	17,8
3,0	0	22,8	—	—	22,8

Die Mittelwerthe von S stimmen ziemlich gut mit früheren Beobachtungen[1]) überein, wo für die Funkenstrecken 1, 2 und 3 cm die etwas kleineren Werthe 10,2, 16,0 und 22,3 erhalten wurden.

Um sie mit den Beobachtungen für langsamen Ladungsstrom zu vergleichen, müssen wir die hier erhaltenen Werthe verdoppeln, da es sich um Potentialdifferenzen handelt, und die gewöhnlich in (C. G. S.) elektrostatischen Einheiten angegebenen Werthe von 0.3 multipliciren.

Benutzt man die Tabelle von F. Kohlrausch für elektrostatisches Potential und Schlagweite S[2]), so erhält man die folgende Zusammenstellung, in der die dortigen Werthe unter V, die hier gefundenen als $2S$, berechnet wurden.

Tabelle 23.

F	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
V	8,4	14,4	19,8	24,9	29,1
$2S$	11,6	15,6	18,8	21,0	23,8

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. **64.** p. 207. 1898. Tab. 16.
2) F. Kohlrausch, Praktische Physik 1896. p. 483.

Digitized by Google

Die Funkenpotentiale sind also bei kleinen Funkenstrecken niedriger für langsame Ladung als für das Inductorium. Bei grossen Funkenstrecken ist das Verhalten ein entgegengesetztes. Allerdings ist hierbei noch zu beachten, dass die elektrostatischen Versuche gewöhnlich so angestellt wurden, dass die eine Kugel geladen, die andere abgeleitet wird, während hier beide gleichzeitig auf entgegengesetzte Potentiale geladen wurden.

Bei weiteren Versuchen waren eine stumpfe Spitze und eine Platte von 10 cm Radius einander gegenübergestellt. Hier macht es bekanntlich einen grossen Unterschied, ob die Spitze mit dem positiven oder mit dem negativen Pol verbunden ist. Man erhält daher zwei wesentlich verschiedene Versuchsreihen, welche in den Tabellen 24 und 25 zusammengestellt sind. Die Bedeutung der Zeichen ist dieselbe wie zuvor.

Tabelle 24.

Entladungspotentiale.

Positive Spitze. Negative Platte.

F	*N*	*S*	*N*	*S*	Mittel *S*
0,5	10	4,6	8	4,8	4,7
1,0	8	6,0	4	6,8	6,4
1,5	4	7,6	2	8,0	7,8
2,0	4	9,6	2	9,8	9,7
2,5	2	11,6	0	12,4	12,0
3,0	0	15,2			15,2
4,0	0	19,2			19,2
6,0	0	22,8			22,8
8,0	0	25,0			25,0

Tabelle 25.

Entladungspotentiale.

Negative Spitze. Positive Platte.

F	*N*	*S*	*N*	*S*	Mittel *S*
0,5	10	3,2	8	3,2	3,2
1,0	8	6,4	4	7,2	6,8
1,5	4	10,8	2	11,0	10,9
2,0	4	14,8	2	15,0	14,9
2,5	2	19,0	0	21,0	20,0
3,0	0	26,0			26,0

Digitized by Google

Die Resultate dieser beiden Tabellen sind in Fig. 2 dargestellt, wo mit *Sp.*+ diejenige Curve bezeichnet ist, bei welcher die Spitze mit dem positiven, mit *Sp.*−, bei welcher dieselbe mit dem negativen Pol verbunden ist. Die Abscissen sind die Entfernungen Spitze—Platte in Centimetern, die Ordinaten die Entladungspotentiale in Tausend Volt.

Die absoluten Werthe derselben haben hierbei einen geringeren Werth, weil sie von der Schärfe der benutzten Spitze abhängen.

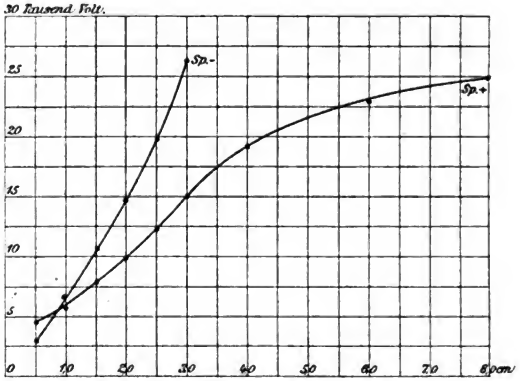


Fig. 2.

Entladungspotentiale für Funken zwischen Spitze und Platte.

Recht bemerkenswerth erscheint mir aber, dass die beiden Curven bei kleinen Funkenstrecken sich kreuzen, d. h. dass dort das Entladungspotential der negativen Spitze kleiner ist, wie dasjenige der positiven, während bei grösseren Funkenstrecken das entgegengesetzte Verhalten zu beobachten ist.

Schon meine früheren Beobachtungen[1]), bei welchen hauptsächlich grössere Funkenstrecken in Betracht kamen, liessen dies erwarten. Besonders die Curven der dortigen Fig. 5 haben einen derartigen Verlauf, dass man ihre Durchkreuzung bei kleinen Funkenstrecken annehmen kann. Hier ist nun der Beweis dafür geliefert.

1) **A. Oberbeck**, Wied. Ann **64.** p. 208, 210 und 211. 1898.

Digitized by Google

Diese Thatsache gewinnt an Interesse, wenn man neuere Untersuchungen von E. Hagenbach[1]) und A. Wehnelt[2]) zum Vergleich heranzieht. Der erstere hat gefunden, dass der Strom, welcher zwischen einer Spitze und einer grösseren Elektrode (Kugel, Platte) übergeht, verschieden gross ausfällt, je nachdem die Spitze, Anode oder Kathode ist, und dass der Strom bei „Spitzenstellung" grösser als der umgekehrte bei Atmosphärendruck ist, dass dagegen bei sehr geringem Druck diese Beziehung sich umkehrt. Die Entfernungen der Elektroden waren bei den beiden Versuchsreihen Hagenbach's 30 und 60 mm.

Wehnelt[3]), welcher hauptsächlich bei sehr kleinem Druck experimentirte, fand ebenfalls bei grösserer Entfernung eine kleinere Entladungsspannung für Spitzenstellung, bei kleinerer Entfernung eine grössere. Es zeigt sich nun, dass dies unter gewissen Umständen auch schon in freier Luft stattfindet.

Beide Gelehrte weisen darauf hin, dass der Wechsel der Erscheinung bei geringem Druck mit der Entstehung von Röntgen-Strahlen in Zusammenhang steht und sehen darin eine Veränderung in dem Charakter der Entladung.

Auch J. Precht hat vor Kurzem gefunden, dass zwischen ungleichen Elektroden unter Umständen Funkenentladungen leichter in dem einen, Büschelentladungen in dem anderen Sinne übergehen. Für ein Inductorium konnte er die Erscheinung nicht beobachten.[4])

Was die Uebereinstimmung der Einzelwerthe der jedesmaligen Entladungspotentiale für verschiedene Anordnungen des primären Stromkreises betrifft, so ist dieselbe in den meisten Fällen der Tabellen 24, 25 und 26 als befriedigend anzusehen. In einzelnen Fällen kommen allerdings grössere Abweichungen vor. Doch ist hierbei die wohlbekannte Schwierigkeit des ungleichmässigen Ganges des Unterbrechers zu berücksichtigen. Der von mir benutzte Doppelhammer bewährte sich zwar im allgemeinen. Nach stundenlangem Gange musste indess hin und wieder eine etwas veränderte Einstellung, von Zeit zu Zeit sogar

1) E. Hagenbach, Wied. Ann. **63.** p. 1—9. 1897.
2) A. Wehnelt, Wied. Ann. **65.** p. 511—542. 1898.
3) l. c. p. 522—524.
4) J. Precht, Wied. Ann. **66.** 1014—1018. 1898.

Digitized by Google

eine Abputzung der Platinspitzen vorgenommen werden, wodurch natürlich die Maximalspannung des Inductoriums beeinflusst wird.

Einen Widerspruch gegen die Art meiner Berechnung der Entladungspotentiale glaube ich in diesen Abweichungen nicht finden zu sollen.

14.

Wenn man das Entladungspotential eines Elektrodenpaares in freier Luft — etwa dasjenige zweier einander gegenüberstehender Kugeln — untersucht, so findet man bei grösserer Entfernung zwei wesentlich verschiedene Werthe, je nachdem es sich um den Beginn der Büschel- oder der Funkenentladung handelt. Wird die Entfernung geringer, so liegen diese beiden Werthe einander näher. Bei kleinen Entfernungen sind dieselben so nahe, dass man sie nicht getrennt beobachten kann. Es ist dies der von einer grösseren Zahl von Beobachtern untersuchte Fall der Funkenpotentiale.

Wie verhalten sich aber die Entladungspotentiale bei grösseren Entfernungen, wo man zwischen Büschel- und Funkenpotentialen unterscheiden muss, wenn man den Druck verringert, oder die Luft durch ein anderes Gas ersetzt?

Um hierüber Aufschluss zu erhalten habe ich die Entladungspotentiale zwischen zwei kleinen Messingkugeln untersucht, deren Radien 1 cm und deren Entfernung stets 6 cm betrugen. Diese Entfernung war gewählt worden, weil in freier Luft bei derselben eben noch deutlich die Entladungspotentiale für Büschel- und Funkenentladungen getrennt beobachtet werden konnten. Wurden dieselben in einen Raum gebracht, in welchem die Luft verdünnt werden konnte, so zeigte sich, dass zunächst — bei mässiger Verdünnung — die Entladungserscheinungen so wenig ihren Charakter änderten, dass man die Beobachtungen der beiden Entladungspotentiale fortsetzen konnte. Die Beobachtungen wurden dabei in einem vollkommen verdunkelten Raum angestellt und die Primärspannung so weit erhöht, dass an den Kugeln schwache Lichterscheinungen eintraten und bei fortdauerndem Gange des Unterbrechers sich erhielten. Aus der Primärspannung wurde dann auf die Secundärspannung geschlossen. Hierauf wurde erstere soweit erhöht, dass eine Funkenentladung eintrat und die Secundärspannung für dieselbe ebenfalls festgestellt.

Digitized by Google

Während dies bei mässigen Verdünnungen keine Schwierigkeit hatte, musste bei grösserer Verdünnung die Veränderung des Funkens berücksichtigt werden. Bekanntlich tritt dabei zunächst eine Aenderung in der Farbe des Funkens ein, welche sich oft nur auf einzelne Theilstrecken des Funkens erstreckt. So besteht z. B. der Funken in Luft bei einem Druck von 500 mm aus einem schmalen hellleuchtenden Streifen, welcher an einer Stelle röthlich ist. Auch pflegt hierbei der Funkenstrom sehr unruhig zu werden. Bei noch kleinerem Druck wird der bisher scharf begrenzte Funken breiter und röthlich.

Es kann fraglich erscheinen, ob man in diesem Fall noch berechtigt ist, von einer „*Funkenentladung*" zu sprechen. Ich habe diese Bezeichnung beibehalten, weil ich als besonders charakteristisch für einen Funken den Umstand ansehe, dass derselbe die ***beiden*** Elektroden durch eine leuchtende Linie verbindet, sodass man annehmen darf, dass die Elektricitäten sich hauptsächlich auf dieser Bahn ausgleichen.

Ist der Druck noch geringer, und ist die Spannung für die Funkenentladung noch nicht erreicht, so endet bekanntlich das röthliche Büschellicht in einiger Entfernung von der Kathode, von der es durch den dunkelen Raum getrennt ist.

Es gelingt aber dann noch durch Steigerung des Entladungspotentials das Büschellicht durch diesen dunkeln Raum hindurchzutreiben, sodass die Spitze des Lichtes noch die Kathode berührt. Ich bezeichne auch diese Erscheinung noch als Funkenentladung.

Es wäre vielleicht gerechtfertigter, in allen diesen Fällen von dem Eintritt einer „disruptiven Entladung" zu sprechen. Doch ist der Gebrauch dieser Bezeichnung noch keineswegs genau festgestellt.

Faraday[1]) versteht z. B. unter diesem Ausdruck Glimm-, Büschel- und Funkenentladung, „weil sie stets die Theilchen, unter denen und durch welche sie hindurchbricht, mehr oder weniger verschiebt".

1) M. Faraday, Experimental researches 1359. Uebersetzung von S. Kalischer. 1. p. 391.

Digitized by Google

Ich möchte noch darauf hinweisen, dass die angeführten Erscheinungen von Wüllner[1]) mit Hülfe eines rotirenden Spiegels untersucht worden sind. Wüllner[2]), welcher mit einem Inductionsstrom von hoher Spannung arbeitete, beobachtete noch bis herunter zu 15 mm eine Lichtlinie, welche von der positiven Elektrode ausgehend an die negative Elektrode heranreicht, sodass man bis zu dieser Grenze in unserem Sinne von einer Funkenentladung sprechen dürfte.

Die Färbung des Funkens beruht hauptsächlich auf Partialentladungen von anderem Charakter, welche dem ersten Durchbruch der Elektricität in der nunmehr veränderten Luftstrecke folgen.

Ueber meine Versuchsanordnung ist noch zu bemerken, dass die an Messingcylindern befestigten Kugeln in einer Glaskugel von 15 cm Durchmesser einander gegenüberstanden.

Die Kugel hatte zwei Ansatzröhren, welche durch eingekittete Messingplatten verschlossen waren. An diesen waren die Elektroden angebracht. Sie hatten ferner zwei Durchbohrungen, an welche Röhren mit Hähnen eingesetzt waren, durch welche die Luft ein-, bez. ausgelassen werden konnte. Die eine derselben war mit einer Oelluftpumpe und einem Quecksilbermanometer verbunden; die andere führte zu 2 Chlorcalciumröhren, welche entweder in die freie Luft mündeten oder zu den betreffenden Gasentwickelungsapparaten führten. Nach Füllung des Apparates mit dem Gase und Herstellung des Druckes wurden die oben beschriebenen Versuche angestellt. Ich bemerke dazu, dass auch hier gewöhnlich mit verschiedenen Widerständen c und entsprechenden Primärspannungen gearbeitet wurde. Die nachfolgenden Tabellen 27, 28 und 29 enthalten die dabei gefundenen Mittelwerthe der Maximalspannungen des Inductionsapparates. Unter p ist dort der herrschende Druck in Millimetern zu verstehen; während S die Mittelwerthe der für verschiedene Widerstände c beobachteten Secundärspannungen sind.

1) A. Wüllner, Pogg. Ann. Jubelband. p. 32—60. 1874.
2) l. c. p. 42.

Digitized by Google

Tabelle 27.
Atmosphärische Luft.

p	Büschel-entladungen S	Funken-entladungen S
740	19,8	22,0
632	16,7	22,8
400	12,4	23,2
299	10,5	22,0
197	7,5	16,4
128	4,3	20,6
81	3,6	—
39	2,2	—
23	1,6	—
9	1,0	—

Tabelle 28.
Kohlensäure.

p	Büschel-entladungen S	Funken-entladungen S
734	—	24,8
580	—	18,8
429	—	16,8
260	13,2	15,0
178	9,2	11,8
123	8,0	9,6
78	6,6	11,0
62	5,2	16,4
41	3,8	—

Tabelle 29.
Wasserstoff.

p	Büschel-entladungen S	Funken-entladungen S
734	14,2	28,4
530	11,1	36,0
394	10,0	—
203	7,0	—
98	4,2	—
34	3,2	—
14	1,6	—

Diese Versuchsreihen sind durch die Figg. 3 und 4 (vgl. p. 604 u. 605) dargestellt. In denselben sind die Abscissen: Druckkräfte der Gase in Millimetern Quecksilber, die Ordinaten: Spannungen in Tausend Volt und zwar sind die Curven für Funkenpotentiale ausgezogen, diejenigen für Büschelpotentiale in Strichen ausgeführt.

Aus den Beobachtungen ergiebt sich Folgendes:

Verfolgen wir zuerst die Funkenentladung bei der Luft. Mit sinkendem Druck bleiben die Entladungspotentiale auf

Digitized by Google

einer langer Strecke bis herunter zu 300 mm nahezu constant. Dann erst findet ein merkliches Sinken derselben statt. Bei 200 mm erreicht das Entladungspotential ein ausgesprochenes Minimum. Die Entladung verläuft hier sehr ruhig in einer breiten, geradlinigen röthlichen Bahn. Von hier aus steigt das Entladungspotential schnell an. Es bedarf einer hohen Spannung, um die Entladung durch den dunkeln Raum bis

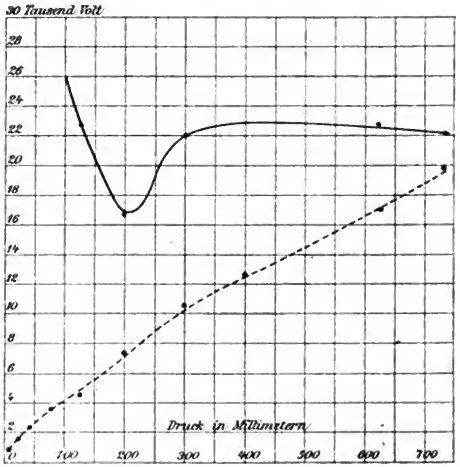


Fig. 3.

Entladungspotentiale in Luft.

an die Kathode heranzutreiben, welche sie in einer feinen Spitze erreicht. Sinkt der Druck unter 100 mm, so erreicht sie dieselbe auch bei den höchsten Spannungen nicht mehr. Das positive Licht richtet sich jetzt nicht mehr geradlinig auf die Kathode, sondern hat eine Ablenkung nach oben.

Ausserdem tritt jetzt bei hoher Spannung auch eine Entladung des Schliessungsstromes auf, wodurch die Erscheinung verwickelter wird. Die Abblendung derselben durch eine Funkenstrecke habe ich unterlassen, weil dadurch die Potentialmessung principiell verändert wird. Es stimmt dies Verhalten

Digitized by Google

mit der Auffassung von Wehnelt[1]) überein, nach welcher der mit sinkendem Druck immer mehr sich entwickelnde Kathodenraum wie ein Dielektricum von grosser Widerstandskraft gegen die Entladung verhält.

Bei der Funkenentladung in Kohlensäure findet mit sinkendem Druck ein Heruntergehen des Potentials statt. Sonst

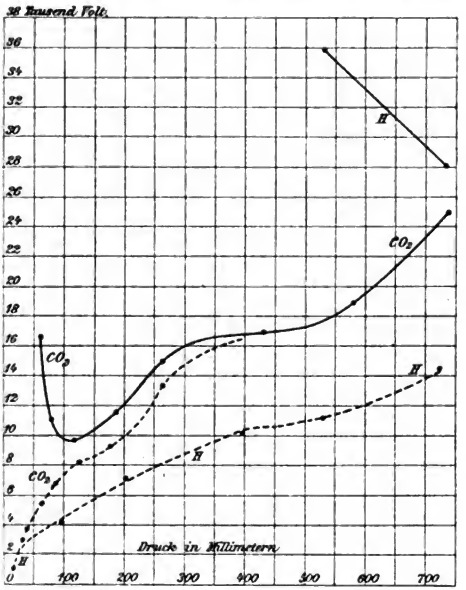


Fig. 4.

Entladungspotentiale in Kohlensäure und Wasserstoff.

ist das Verhalten ähnlich, wie bei der Luft. Das Minimum liegt ungefähr bei 120 mm. Funkenentladung lässt sich noch bis herunter zu 60 mm Druck beobachten.

Ganz anders verhält sich die Entladung in Wasserstoff, wo schon bei gewöhnlichem Druck das Entladungspotential gross ist und dann mit sinkendem Druck zunimmt, sodass ich

1) A. Wehnelt, Wied. Ann. 65. p. 511—542. 1898.

Digitized by Google

nur bis etwa zu 500 mm Druck herunter Funkenentladungen hervorzubringen vermochte.

Vergleichen wir damit den Verlauf der Büschelentladungen.

Bei Luft von gewöhnlichem Druck liegt das Entladungspotential nur wenig unter dem Funkenpotential, sinkt aber dann mit abnehmendem Druck fast geradlinig bis zu sehr kleinen Werthen. Dort erreicht dasselbe bekanntlich ein Minimum, um dann bei weiterer Verdünnung wieder stark anzusteigen.

Bei Kohlensäure ist bis zu etwa 400 mm herunter eine Trennung der beiden Entladungsarten nicht möglich. Erreicht man das Entladungspotential, so geht sofort ein Funkenstrom über. Erst von hier ab liegen die Büschelentladungspotentiale tiefer und sinken dann weniger regelmässig als bei Luft besonders stark von etwa 80 mm an.

Das wiederum fast geradlinige, mit dem Druck abnehmende Entladungspotential des Wasserstoffes liegt am tiefsten. Besonders bemerkenswerth ist die grosse Differenz der Werthe der beiden Potentiale bei gewöhnlichem Druck.

Das Verhalten der drei Gase zeigt auf den ersten Anblick die allergrössten Verschiedenheiten. Trotzdem glaube ich, dass man für dasselbe eine gemeinsame Gesetzmässigkeit aufstellen kann, nach welcher die individuellen Unterschiede der Gase auf quantitative Druckunterschiede zurückgeführt werden können.

Man würde dieselbe folgendermaassen aussprechen.

Für jedes Gas giebt es bei einer bestimmten Funkenstrecke einen gewissen Druck, sodass oberhalb desselben eine Entladung nur in Funkenform übergeht. Unterhalb desselben lassen sich Büschel- und Funkenentladungen getrennt beobachten, erstere für ein niedrigeres, letztere für ein höheres Entladungspotential.

Beide Entladungspotentiale nehmen mit sinkendem Druck bis zu einem Minimum ab, um dann wieder bedeutend anzuwachsen.

Die Druckkräfte für die beiden Minima sind voneinander verschieden bei einem und demselben Gas.

Ihre Werthe liegen bei verschiedenen Gasen weit auseinander und bestimmen deren eigenthümliches Verhalten.

Digitized by Google

Die drei hier in Betracht kommenden Druckkräfte lassen sich für die Kohlensäure beobachten. Der Grenzdruck liegt etwa bei 400 mm, der Minimaldruck für Funkenentladung bei 120 mm; derjenige für Büschelentladung ist hier nicht beobachtet, aber, wie bekannt, bei sehr kleinem Druck vorhanden.

Für Luft liegt der betreffende Druck, wie man aus dem Verlauf der beiden Curven schliessen kann, nicht allzu hoch über einer Atmosphäre. Der Minimaldruck für Funkenentladung ungefähr bei 200 mm.

Für Wasserstoff werden wir uns den Grenzdruck sehr hoch denken müssen. Selbst der Minimaldruck für Funkenentladung würde noch über einer Atmosphäre liegen, sodass von der Curve der Funkenpotentiale bei diesem Gas nur das letzte, absteigende Stück noch in das Bereich der Beobachtungen fällt.

Ich gebe diese Betrachtungen nur als eine vorläufige Hypothese, welche nach verschiedenen Richtungen der Bestätigung bedarf. Einige Beobachtungen, welche ich bei kleineren Funkenstrecken anstellte, widersprachen wenigstens dieser Vermuthung nicht. Doch war hier das Minimum der Funkenpotentiale weniger ausgeprägt. Das Verhalten der Kohlensäure, dass die Entladung leicht in Funkenform übergeht, wurde schon von Faraday[1]) bemerkt.

Tübingen, den 1. Februar 1899.

1) M. Faraday, Experimental researches 1422. 1461. 1463.

(Eingegangen 2. Februar 1899.)

Digitized by Google

7. *Die in Entladungsröhren umgesetzten Werthe an elektrischer Wechselstromenergie*[1]*; von Hermann Ebert.*

(Mittheilung aus dem physikalischen Institute der königl. technischen Hochschule zu München.)

Durch die Arbeiten der Herren G. Wiedemann[2], A. Naccari und M. Bellati[3], E. Wiedemann[4], A. Paalzow und F. Neesen[5] sind wir über den *Gang der Spannungs-* und *Stromstärkewerthe* sowie *der Wärmeentwickelung* in Entladungsröhren bei Abänderung der Erregungsbedingungen und des Druckes für *einseitig gerichtete* Entladungen ziemlich genau unterrichtet.

Herr G. Straub[6] stellte ferner für den Fall der Funkenentladungen von Condensatoren fest, wieviel von der zugeführten elektrischen Energie im Calorimeter wieder erschien und wieviel auf Strahlung des Entladungsrohres entfiel, Untersuchungen, welchen sich diejenigen des Hrn. K. Ångström[7] über die Wärmestrahlung elektroluminescirender Gase an die Seite stellen.

Bezüglich der Frage, in wieweit die zugeführte elektrische Arbeit wirklich als Erwärmung des Entladungsrohres wieder erscheint, wurde von den Herren E. Wiedemann und G. C. Schmidt[8] festgestellt, dass die aus dem mittels Sonden gemessenen Potentialgradienten und der Stromstärke berechnete elektrische Energie als Wärme innerhalb der Grenze der Be-

1) Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung des Elizabeth Thompson science fund zu Boston ausgeführt; ich danke dem Board of Trusties sowie dem Chancellor dieses Fund, Hrn. Prof. Minot, auch an dieser Stelle für ihre Unterstützung.

2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **158.** p. 35 u. p. 252. 1876.

3) A. Naccari u. M. Bellati, Atti Istit. veneto (4) **5.** p. 32. 1878.

4) E. Wiedemann, Wied. Ann. **10.** p. 202. 1880; **20.** p. 756. 1883.

5) A. Paalzow u. F. Neesen, Wied. Ann. **56.** p. 276 u. p. 700. 1895.

6) G. Straub, Inaug. Diss. Zürich. 42 pp. 1890.

7) K. Ångström, Vetensk. Akad. Forhandl. **6.** p. 373. 1891 und Wied. Ann. **48.** p. 493. 1893.

8) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **66.** p. 321. 1898.

Digitized by Google

obachtungsfehler wieder erhalten wurde; diese Vergleichung bezieht sich auf einen Theil der positiven, von der Batterieentladung durchflossenen Lichtsäule.

Ueber den Energieconsum bei Erregung durch elektrische *Schwingungen* oder hochfrequente *Wechselströme* fehlen seither die entsprechenden Messungen. Versuche, hierüber Aufschluss zu erhalten, welche Hr. E. Wiedemann und ich selbst[1]) an Entladungsröhren anstellten, die im elektrischen Spannungsfelde des Endcondensators einer Lecher'schen Anordnung leuchteten, konnten nur eine erste Orientirung geben; das rasche Abklingen der einzelnen Schwingungen nach einem nur sehr angenähert bekannten Gesetze stellen hier genaueren Messungen unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen, vor allem auch deshalb, weil die fast ganz unbekannte Strom*form* eine grosse Rolle spielt, worauf Hr. O. Lehmann[2]) hinwies.

Der Umstand, dass ein Entladungsrohr vermöge seiner Capacitätseigenschaften bei rasch wechselnder Stromrichtung merkliche Phasendifferenzen zwischen Strom und Spannung herbeiführt[3]), zeigt allein schon, dass es unmöglich ist, die Resultate der früheren Messungsreihen ohne weiteres auf den vorliegenden Fall zu übertragen, und dass daher besondere Bestimmungen des Energieumsatzes für Wechselstrom erforderlich waren.

Aber auch noch in anderer Richtung dürften die folgenden Untersuchungen den vorhandenen Gleichstrommessungen ergänzend zur Seite treten:

Bei diesen sind die elektrischen Daten meist nicht auf absolutes Maass reducirt, sodass ein Vergleich der wirklich consumirten Wattzahl sehr erschwert ist. Wenn es auch möglich wäre, auf Grund gelegentlicher Angaben der einzelnen Forscher diese Reduction noch nachträglich vorzunehmen, so kam es doch bei ihnen zunächst darauf an, den Gang der Erscheinung festzustellen.

Ferner sind bei früheren Energiemessungen immer nur wenige Gase, meist Luft, oder Wasserstoff, oder Stickstoff

1) E. Wiedemann u. H. Ebert, Wied. Ann. **49.** p. 22. 1892; **50.** p. 7. 1893.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. **56.** p. 320. 1895.

3) H. Ebert, Wied. Ann. **65.** p. 787. 1898.

Digitized by Google

untersucht worden; ich habe ausser diesen noch einige andere Gase unter genau vergleichbaren Bedingungen der Messung unterworfen; nur dadurch konnte die sehr wichtige Beziehung des Energieconsums zur Natur der einzelnen Gase aufgehellt werden.

Endlich habe ich die Messungen bis zu viel tieferen Drucken hinab durchgeführt, als es seither geschehen ist: es zeigte sich, dass gerade bei jenen Drucken, die z. B. in der grundlegenden Arbeit des Hrn. E. Wiedemann mit x bez. $x\ x$ bezeichnet, aber nur geschätzt und nicht mehr gemessen wurden, charakteristische Momente auftreten, welche mit molecularen Eigenschaften der verschiedenen Gase aufs innigste zusammenhängen.

Apparate.

Zur Erregung benutzte ich den schon bei früherer Gelegenheit[1]) beschriebenen kleinen Gleichstrom-Wechselstromumformer von Hrn. G. Hummel in München, dessen Wechselstrom von im Mittel 22000 Perioden in der Minute durch einen von der Firma Reiniger, Gebbert & Schall gebauten kleinen Igeltransformator auf Spannungen bis zu 3000 Volt (bei offenem Secundärkreis) transformirt wurde. Die Verwendung dieses rasch wechselnden Stromes bot gerade für den hier vorliegenden Zweck der Energiebestimmungen in Entladungsröhren noch ganz besondere Vortheile: Hr. E. Wiedemann[2]) hat nachgewiesen, dass bei gleichgerichteten Entladungen durch das Auftreten von Wandladungen der Wärmeeffect, namentlich der Anode, sehr erheblich alterirt wird; solche Ladungen haben nach den Herren Paalzow und Neesen[3]) dasselbe Vorzeichen wie die Elektrode. Bei der hier getroffenen Anordnung wird jede Elektrode rasch hintereinander abwechselnd positiv und negativ geladen; die durch die eine Stromphase etwa hervorgerufene Wandladung wird durch die der unmittelbar darauf folgenden, entgegengesetzten fast vollständig neutralisirt und unschädlich gemacht. Ausserdem sind die Quantitäten elektrischer Energie, welche diese Wechselstromanordnung zur Verfügung stellt, so erhebliche, dass die

1) H. Ebert, Wied. Ann. **65.** p. 761. 1898.
2) E. Wiedemann, Wied. Ann. **10.** p. 224. 1880.
3) A. Paalzow u. F. Neesen, Wied. Ann. **56.** p. 279. 1895.

Digitized by Google

erhaltenen Energiemengen sehr gross und die Beobachtungsfehler in ihrem Gewicht herabgedrückt werden. Endlich ist die Sicherheit, mit der sich alle einzelnen Grössen messen und berechnen lassen, namentlich auch die Phasendifferenz zwischen (Lade-)Strom und Spannung, gerade bei einer absoluten Bestimmung von grossem Werthe. Ueber die Stromform im secundären Kreise wurde mit Hülfe der Ablenkung eines Kathodenstrahles durch wechselnde elektrische Spannungen an einem parallel geschalteten Braun'schen Rohre in der von mir[1]) früher beschriebenen Weise Auskunft erhalten. Dieselbe war sehr nahe sinoidal.

Die verwendeten Messinstrumente waren die folgenden:

a) Im *Niederspannungswechselstromkreise*: Voltmeter nach Cardew; direct zeigendes Wechselstromampèremeter von Hartmann und Braun mit zweifachem Empfindlichkeitsbereich; Wattmeter der Weston-Company; die Stromspule desselben lag vor dem einem Ende der Primärwickelung des Transformators, während vor dem anderen das Ampèremeter eingeschaltet war; die Spannungsspule des Wattmeters wurde direct an die Enden der Primärwickelung des Transformators angelegt.[2])

1) H. Ebert, Wied. Ann. **64.** p. 240. 1898.

2) *Anmerkung.* Die Angaben des direct anzeigenden Wattmeters bedurften noch einer kleinen Correction, weil der Widerstand R des Spannungskreises nicht völlig selbstinductionsfrei war, eine Correction, die man unter gewöhnlichen Verhältnissen vernachlässigen kann, die aber doch bei den hier verwendeten grossen Wechselzahlen $\varkappa$ (672 bis 792) den Einfluss der unvermeidlichen Beobachtungsfehler überstieg. Ist l der Selbstinductionscoefficient der Spannungsspule (im vorliegenden Falle 0,004 Henry) R ihr Widerstand (1331 Ω), so ist der Correctionsfactor F, mit dem die beobachteten Effectwerthe zu multipliciren sind (vgl. C. Heinke, Wechselstrommessungen 1. Aufl. Leipzig 1897. p. 109)

$$F = \frac{1 + \operatorname{tg}^2 \delta}{1 + \operatorname{tg} \varphi \operatorname{tg} \delta}, \text{ wo } \operatorname{tg} \delta = \frac{\pi \varkappa l}{R}$$

ist. Für die kleinste der oben angeführten Wechselzahlen ist $\operatorname{tg} \delta = 0{,}006$, δ ca. 22′, für die grösste (Leerlauf) 0,007, δ ca. 26′. Die Phasendifferenz φ nimmt Werthe von 40 bis 60° an, also ist immer $\varphi > \delta$, also $F < 1$. Mit hinreichender Genauigkeit kann man setzen

$$F = \frac{1}{1 + \operatorname{tg} \varphi \operatorname{tg} \delta}.$$

In den Tabellen sind die bereits corrigirten Wattwerthe aufgeführt; die Correction erniedrigt in allen Fällen den abgelesenen Werth nur um wenige Zehntel.

Digitized by Google

b) Im *Hochspannungswechselstromkreise:* Plattenvoltmeter nach M. W. Hoffmann und H. Ebert[1]), das früher beschriebene Hitzdrahtampèremeter[2]) mit einigen Modificationen.

c) An der *Entladungsröhre:* Mac Leod'sches Manometer Kahlbaum'scher Construction von Kramer in Freiburg. Die verschiedenen zur Verwendung gelangten Entladungsgefässe sollen bei den einzelnen Messungen selbst beschrieben werden.

Um genau zusammengehörige Werthe der verschiedenen Grössen zu erlangen, waren immer mehrere Beobachter (bis zu fünf) gleichzeitig beschäftigt.

Die der Röhre zugeführte und zur Aufrechterhaltung der Gasentladung verwendete Wechselstromenergie war aus dem im Primärwechselstromkreise gemessenen Wattconsum zu berechnen. Dazu mussten von der direct abgegebenen und nach p. 611 corrigirten Wattzahl abgezogen werden:

a) die auf Wärmeentwickelung in der Primärspule des Transformators verwendete Effectgrösse $w J^2$, wo $w = 1{,}142\,\Omega$ der Widerstand der Primärwickelung, J die am Ampèremeter direct abgelesene effective Stärke des aus dem Gleichstrom-Wechselstromumformer kommenden Wechselstromes ist;

b) die Hysteresiswärme, welche im vorliegenden Falle zu 1,0 Watt angenommen werden kann.[3])

Die um diese beiden Beträge verminderte Wattzahl stellt zunächst die zur Transformation gelangende primäre Wechselstromleistung dar (6. Columne der Tabellen 1 u. 2).

Schliesst man das Leitungsnetz mit den Messinstrumenten und der *nicht leuchtenden* Entladungsröhre (B) an den Transformator an, so steigt die Leerlaufarbeit noch um weitere 2,5 Watt. Diese sind offenbar nöthig, um das Netz, die im Secundärkreis angeschlossenen Instrumente und die Entladungsröhre an sich zu speisen, die alle nicht frei von Capacität sind.

Ein letzter Abzug wird von dem Momente an nöthig, wo der Druck so tief geworden ist, dass das Gas leuchtet und leitet; dann nimmt die Stromstärke auch im secundären Kreise einen von Null verschiedenen Werth an, ein Theil der Secun-

1) W. Hoffmann u. H. Ebert, Zeitschr. f. Instrumentenk. 18. p. 1. 1898.
2) H. Ebert, Wied. Ann. 65. p. 771. 1898.
3) H. Ebert, Wied. Ann. 65. p. 782. 1898.

Digitized by Google

därleistung wird in der secundären Spule in Wärme verwandelt. Ihr Betrag Wi^2, wo $W = 13550\ \Omega$ der Widerstand der Secundärwickelung ist, befindet sich in der 10. Columne der Tabellen 1 u. 2 angeführt.

Hat man alle diese Beträge abgezogen, so erhält man die dem Rohre selbst zugehende Energiemenge (11. Columne); ihr Vergleich mit dem Producte $E = V \times i$ lässt die Phasendifferenz φ' berechnen, die sich in dem *secundären* Kreise durch die Rückwirkung des Rohres auf die Stromvorgänge zwischen Spannung und Stromstärke einstellt (12. Columne).

Unmittelbar vor dem Einsetzen der Entladung war die Secundärspannung in allen Fällen nahe gleich hoch; sowie die Gassäule durchbrochen wurde, sank sie plötzlich; die in den Tabellen gegebenen *ersten* Drucke und Spannungen geben daher zugleich ein Urtheil über die dielektrische Festigkeit der einzelnen Gase. Da indessen beim Evacuiren der Druck nicht stetig vermindert wurde, sind diese „Anfangswerthe" nur angenähert vergleichbar.

Messungsreihen.

A. *Weite cylindrische Röhre ohne Capillare.* — Die Röhre (*B*) war 22 cm lang, 2,5 cm weit und hatte scheibenförmige Elektroden von 2,0 cm Durchmesser aus dünnem Aluminiumblech von 16,8 cm gegenseitigem Abstande. Die Entladungen in derselben folgten genau dem Rhythmus der Wechselstromzeichenwechsel (732 bis 740 in der Secunde), Partialentladungen traten nicht auf. Das letztere konnte natürlich nicht ohne weiteres in dem rotirenden Spiegel constatirt werden, weil sich die Einzelerscheinungen der über 2 cm breiten Lichtsäule übereinander gelagert hätten. Es wurde vielmehr die Röhre vollständig in mattschwarzen Carton eingehüllt, und aus der Umhüllung ein der Axe paralleler, sehr schmaler Schlitz ausgeschnitten, dessen Breite verändert werden konnte. Als der ausgeblendete schmale Lichtfaden im rotirenden Spiegel betracht wurde, breitete er sich zu einem System vollständig homogener Lichtbänder aus, deren jedes eine Breite hatte, welche der Dauer der einzelnen Wechselstrom-Halbperioden entsprach; die Entladung theilt sich hier also nicht in einzelne Partialentladungen ab, was durch die grosse Stetigkeit der

Digitized by Google

Elektricitätszufuhr und die erheblichen Elektricitätsmengen, welche die Maschine in jedem Augenblicke der Entladung an den Elektroden zur Verfügung stellt, sowie die Rohrform erreicht wird.

Tabelle 1.

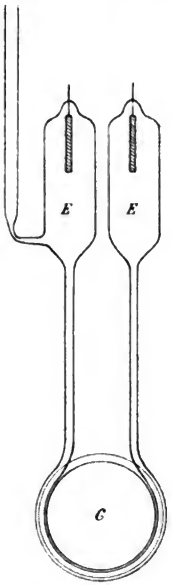
Stickstoff.

Niederspannungskreis						Hochspannungskreis							
Volt v	Ampère J	Direct abgelesene, corrigirte Watt	Phasendifferenz φ	Verlust an Joule'scher Wärme in der Primärwickelung	Für die Transformation bleiben verfügbar	Volt V	Ampère i	$E = V_{\text{eff.}} \times i_{\text{eff.}}$	Verlust an Joule'scher Wärme in der Secundärwickelung	Wattconsum der Entladungen	Phasendifferenz φ'	Gasdruck in mm Hg	
30	1,1	17,8	57°	1,4	15,4	1023	0,0116	11,9	1,8	11,1	21°	2,92	$p = n\pi = 2325$
30	1,2	15,8	64	1,6	13,2	824	0,0136	11,2	2,5	8,2	43	1,53	
29	1,2	15,3 Min.	64	1,6	12,7	776 Min.	0,0136 Max.	10,6 Min.	2,5	7,7 Min.	43 Max.	0,82	
30	1,2	16,3	63	1,6	13,7	863	0,0136	11,7	2,5	8,7	42	0,45	
30	1,2	17,8	60	1,6	15,2	1013	0,0134	13,6	2,4	10,3	41	0,28	$p = n\pi = 2299$
30	1,2	18,3	59	1,6	15,7	1068	0,0134	14,4	2,4	10,9	41	0,26	
30	1,1	26,4	37	1,4	24,0	2100	0,0116	24,4	1,8	19,7	36	0,10	

Die in dem Rohre umgesetzte elektrische Energie folgt in ihrem Gange vollkommen dem Producte $E = V \times i$; wie dieses nimmt auch sie mit abnehmendem Drucke zunächst ab, um bei demjenigen Drucke ein Minimum zu erreichen, bei dem die effective Stromstärke i ein wenn auch nur wenig ausgeprägtes Maximum, die effective Spannungsdifferenz V zwischen beiden Elektroden aber ein Minimum aufweist. Die nicht unbeträchtliche Phasendifferenz φ' bringt keine wesentliche Verschiebung in der Lage dieses ausgezeichneten Punktes hervor. Nach Ueberschreiten desselben kehrt sich der Gang wieder um, die Werthe sowohl von $V \times i$, wie auch die des wahren Energieconsums steigen. Mit diesem Verhalten geht die Wärmeentwickelung im Rohre vollkommen parallel, wie durch *gleichzeitige calori-*

Digitized by Google

metrische Messungen festgestellt wurde. Auch sie erreicht bei dem „Umkehrdrucke" ein sehr deutlich ausgesprochenes Minimum. Der Gang der Grösse $V \times i$ stellt also vollkommen das Verhalten des Energieverbrauches in den Entladungsröhren bei verschiedenen Drucken dar. In den nun folgenden Tabellen sollen die Druckwerthe, bei denen die Stromstärken ein Maximum, die Spannungen und die umgesetzten Energiemengen ein Minimum werden, wie in Tabelle 1 hervorgehoben werden.



Die in Wärme W umgesetzte elektrische Energie folgt also nicht dem Gange der Stromstärke; wenn diese ein Maximum erreicht, ist im Gegentheil W ein Minimum. In dem Producte $V \times i$ überwiegt der Einfluss der Wechselstromspannung. Lassen wir verschiedene Elektricitätsmengen von *denselben* Potentialwerthen V herab sich durch das Gas hindurch ausgleichen, wie es bei Erregung durch die Influenzmaschine geschieht, so müssen hiernach die Energie- und damit die Wärmemengen proportional den alsdann durch i gemessenen Elektricitätsmengen ausfallen, was die Beobachtungen bestätigen.

Man kann daraus aber noch nicht den Schluss ziehen, dass bei den Gasen eine Relation $W = R \cdot i$ bestehe, worin R als „Widerstandsgrösse" angesehen werden könnte. Die Grösse R würde jedenfalls nicht eine von der Stromstärke unabhängige Constante sein; nach Obigem würde sie vielmehr mit wachsender Stromstärke abnehmen, wodurch das Verhalten der Gase demjenigen gewisser fester Dielektrica verwandt erscheinen würde, bei denen gleichfalls der Widerstand R bei wachsendem i abnimmt.[1])

B. *Röhre mit gebogenem capillaren Verbindungsstücke.* — Um neben der bei A. verwendeten, einfach gestalteten Entladungsröhre eine andere, von ihr in Form und Grösse mög-

1) Vgl. z. B. W. Leick, Wied. Ann. **66.** p. 1107. 1898.

Digitized by Google

lichst weit abweichende, der gleichen Messung zu unterwerfen, wurde die Röhre (vgl. Figur) benutzt. An die cylindrischen, 4 cm langen, 1,6 cm weiten Elektrodenräume *E E*, mit Elektroden aus dickem Aluminiumdraht, war die ca. 0,2 cm weite, ca. 24 cm lange Capillare *C* angeschmolzen. Dieselbe war schleifenförmig, wie der Faden einer Glühlampe, zusammengebogen. Da die Erregung durch den harmonischen Wechselstrom frei ist von den plötzlichen Stromstärkeänderungen, wie sie bei den Entladungen der Influenzmaschine oder des Inductoriums vorkommen, so traten keine Störungen in Folge von Selbstinduction ein. Das Leuchten der Röhre schloss sich vollkommen den Perioden des Wechselstromes an, nur waren hier die Entladungsbilder im rotirenden Spiegel deutlich untertheilt, es traten also in Folge der durch die capillare Verengung herbeigeführten Stauwirkungen Partialentladungen bei diesem Rohre auf. Auch war die Lichtsäule in dem capillaren Theile bei allen Drucken deutlich geschichtet.

Tabelle 2.

Stickstoff.

Niederspannungskreis						Hochspannungskreis						
Volt v	Ampère J	Direct abgelesene, corrigirte Watt	Phasendifferenz φ	Verlust an Joule'scher Wärme in der Primärwickelung	Für die Transformation bleiben verfügbar	Volt V	Ampère i	$E = V_{eff.} \times i_{eff.}$	Verlust an Joule'scher Wärme in der Secundärwickelung	Wattconsum der Entladungen	Phasendifferenz φ'	Gasdruck in mm Hg
31,0	1,29	29,3	42°	1,9	26,2	2580	0,0101	26,2	1,4	21,8	34°	1,66
30,5	1,4	28,0	49	2,2	24,6	1931 Min.	0,0120 Max.	23,2	2,0	19,6	32	0,73
30,5	1,45	28,0	50	2,4	24,4	2020	0,0110	22,3	1,7	19,7	28	0,32
31,0	1,35	29,3	45	2,1	26,0	2400	0,0109	26,1	1,6	21,4	34	1,98
30,5	1,4	27,5	57	2,2	24,1	1900 Min.	0,0114 Max.	21,6 Min.	1,8	19,3 Min.	27 Min.	0,58
30,9	1,45	27,7	51	2,4	24,1	2016	0,0114	22,9	1,8	19,3	33	0,40
31,0	1,3	29,3	43	1,9	26,2	2600	0,0097	25,1	1,3	21,9	29	0,19

Digitized by Google

Tabelle 3.

Stickstoff.

p	2,90	1,70	0,923	(0,65)	0,398	0,313	0,239	0,187	0,123	0,091	(0,070)	0,052	0,036	0,026	0,020	0,018	0,012	0,008
d	1,3	1,5	2,4		4,1	5,1	6,4	8,1	11,0	13,8		17,4	21,5					
i	16,2	18,7	19,3	Max.	18,8	18,3	17,5	16,4	13,5	13,1		11,4	9,3	7,7	6,5	5,7	2,4	1,7
V	605	462	407	Min.	443	502	544	601	708	808		905	1027	1151	1215	1197	1385	1435
E	9,8	8,7	7,8	Min.	8,3	9,2	9,5	9,8	9,5	10,6	Max.	10,4	9,5	8,9	7,8	6,8	3,4	0,4

Tabelle 4.

Luft.

p	2,81	1,31	0,81	(0,60)	0,50	0,26	0,17
d	0,9	1,6	2,1		2,85	5,0	7,0
i	15,94	18,85	18,85	Max.	18,69	17,91	14,91
V	550	406	374	Min.	390	455	555
E	8,77	7,66	7,05	Min.	7,30	8,16	8,27

Tabelle 5.

Kohlensäure.

p	1,60	1,16	0,66	0,54	(0,47)	0,39	0,26	0,21	0,147	0,125	(0,100)	0,076	0,031	0,024	0,006	0,004
d	1,3	1,9	2,4	3,2		3,5	5,1	6,3	9,0	11,3		14,1	21,5	24,0		
i	18,7	19,7	20,0	19,7	Max.	20,2	19,0	18,0	16,1	14,6		13,0	10,2	9,3	2,4	0,0
V	471	412	401	396	Min.	417	502	540	643	738		821	1003	1052	1501	1563
E	8,8	8,1	8,1	7,8	Min.	8,4	9,5	9,7	10,3	10,8	Max.	10,7	10,2	9,8	3,7	0,0

Digitized by Google

Benutzt wurden zwei verschiedene Füllungen mit Stickstoff (in der Tabelle durch einen Absatz getrennt); $p = \pi z$ war gleich 2111. Die Leerlaufarbeit war nicht genau, aber doch sehr nahe die gleiche wie bei der Messungsreihe A.; der entsprechende Werth wurde bei den der Tab. 2 (vgl. p. 616) zu Grunde liegenden Reductionen in Rechnung gesetzt.

C. *Gang des Energieconsums bei verschiedenen Gasen in demselben Entladungsrohr.* — Lassen die Tabellen 1 und 2 erkennen, ein wie grosser Betrag der primären Wattleistung in den Entladungsröhren bei den verschiedenen Drucken von *demselben* Gase consumirt wird, so sollen jetzt verschiedene Gase miteinander verglichen werden, welche der Reihe nach in dasselbe Entladungsrohr (*D*) eingeschlossen wurden. Dasselbe besteht aus zwei weiten, kugelförmigen Elektrodenräumen von 8,5 cm Durchmesser, welche scheibenförmige Aluminiumelektroden von 3,2 cm Durchmesser enthalten; beide Elektrodenräume sind durch ein kurzes, 6 cm langes, 4 cm weites cylindrisches Rohr miteinander verbunden. In den Tabellen sind nur die secundären elektrischen Grössen mitgetheilt; d ist die Dicke des Kathodendunkelraumes in Millimetern.

Die bis zu sehr niedrigen Drucken fortgeführten Messungsreihen (Tab. 3 und 5) zeigen übereinstimmend, dass bei *den ganz tiefen Drucken, bei denen dann reichliche Kathodenstrahlen entwickelt werden und das ganze Rohr grün zu fluoresciren beginnt, nur eine verschwindend kleine Menge an elektrischer Energie von dem Rohre consumirt wird;* dies ist wichtig zur Beurtheilung der Oekonomie der durch die hier verwendeten hochfrequenten Wechselströme unter Vermittelung der Kathodenstrahlen anregbaren Leuchtprocesse, worauf bei anderer Gelegenheit näher eingegangen werden soll.

Tabelle 6.

Kohlenoxyd.

p	3,10	2,70	1,86	0,99	(0,65)	0,45
d	0,8	0,9	1,35	1,8		2,9
i	13,71	15,58	17,50	18,85	Max.	18,62
V	640	559	469	421	Min.	436
E	8,77	8,71	8,20	7,94	Min.	8,12

Digitized by Google

Tabelle 7.

Wasserstoff.

Röhre *D*.

p	4,51	2,48	(1,26)	1,02	0,85	0,59	0,45
d	1,25	2,3		4,15	4,9	6,7	7,7
i	17,99	20,40	Max.	20,18	20,04	18,39	17,74
V	490	377	Min.	419	427	495	552
E	8,81	7,70	Min.	8,26	8,56	9,10	9,80

Tabelle 8.

Leuchtgas.

p	5,06	2,65	1,76	(1,20)	0,92	0,55
d	1,1	2,0	2,7		4,1	5,9
i	17,00	18,69	19,31	Max.	19,08	18,07
V	598	487	477	Min.	487	534
E	10,16	9,16	9,21		9,30	9,64

D. *Vergleich extremer Formen von Entladungsröhren.* Alle vorhergehenden Messungsreihen zeigen denselben eigenthümlichen Gang der drei Grössen i, V und E, auf den schon oben aufmerksam gemacht wurde.

Dieser Verlauf der elektrischen Grössen bei abnehmendem Drucke stellt sich ganz unabhängig von der *Form des Entladungsgefässes und der Elektroden* ein. Um in dieser Hinsicht möglichst weit zu variiren, wurden eine Reihe von Messungen noch angestellt an den folgenden Röhrenformen:

In einer 194 cm langen, 6 cm weiten Röhre (E) wurden in gegenseitigem Abstande von 2,5 cm voneinander zwei 1,0 mm dicke Aluminiumdrähte unter sich und der Rohraxe parallel ausgespannt. Die Drähte waren innen in Platindrahtösen eingehängt, deren äussere Verlängerungen nach der einen Seite hin an den Transformator angeschlossen wurden.

Hier wurden die Elektroden also von zwei langen dünnen Paralleldrähten gebildet.

Digitized by Google

Tabelle 9.

Wasserstoff.

p	>5,8	ca. 5,8	1,83	(1,60)		0,86	0,53	0,35	0,103	0,068
i	19,98	21,28	21,70	Max.	21,70	21,35	20,85	19,91	18,75	17,77
V	355	288	256	Min.	264	295	323	361	438	485
E	7,10	6,12	5,55	Min.	5,73	6,30	6,74	7,19	8,21	8,62

Die Spannungssteigerung und damit die Steigerung von E nach dem Minimum trat ein, als sich die die Drähte begleitenden Glimmlichtschichten bis zu einer Dicke von 13 mm aufgelockert hatten; da der Drahtabstand 25 mm betrug, so trat die Umkehr also in dem Momente ein, in dem die Glimmlichter nacheinander sich an derselben Stelle des Rohres, in der Rohraxe begegneten.

Ein anderes Entladungsgefäss (F) kann als Vacuumcondensator bezeichnet werden. Auf ein 8 cm weites, 9 cm hohes cylindrisches Gefäss ist ein dicker Messingdeckel mittelst Siegellack luftdicht aufgekittet. Durch denselben gehen drei Durchbohrungen mit angelötheten Rohrstutzen. In den einen derselben ist ein Glasrohr eingekittet, welches die Communication mit der Pumpe herstellt, in die beiden anderen sind enge, bis in das Innere des Gefässes hinabreichende Glasröhren eingekittet, in denen dicke Aluminiumdrähte als Zuleitungen gleichfalls gasdicht eingekittet sind. Diese Drähte tragen unten die vertical herabhängenden Elektroden, zwei ebene rechteckige Platten aus dünnem Aluminiumblech von 4 cm Breite und 5,5 cm Länge mit gerundeten Ecken, welche in 2,1 cm Entfernung einander parallel gegenüberstehen.

Tabelle 10.

Wasserstoff.

p			4,44	(3,00)	1,90	0,92	0,45	0,27
i	18,27	21,97	22,51	Max.	22,30	22,04	20,71	19,37
V	489	264	256	Min.	264	280	349	428
E	8,94	5,80	5,75	Min.	5,89	6,17	7,23	8,29

Digitized by Google

Tabelle 11.

Kohlensäure.

p			1,73	(1,50)			0,382	0,245	0,155	0,064	0,052
i	18,43	20,79	22,24	Max.	22,30	22,17	21,49	19,98	18,75	17,18	15,15
V	489	367	272	Min.	288	295	309	401	448	544	670
E	9,02	7,64	6,05	Min.	6,42	6,54	6,65	8,02	8,39	9,35	10,14

Hier zeigt sich wieder ein völlig analoger Gang, aber die Umkehr tritt bei Kohlensäure bei erheblich viel tieferen Druckwerthen auf, wie beim Wasserstoff.

Beziehungen des Energieumsatzes zu den molecularen Eigenschaften der elektroluminescirenden Gase.

Zweierlei fällt bei der Vergleichung der vorstehenden Zahlentabellen ins Auge:

1. Die „Umkehrerscheinung" tritt in demselben Rohre bei den verschiedenen Gasen bei sehr verschiedenen Drucken auf; bei höheren Drucken bei denjenigen Gasen, bei denen die Entwickelung der Glimmlichtgebilde rasch fortschreitet bei abnehmendem Drucke, wie bei Wasserstoff; bei niederen Drucken, wo diese Entwickelung ungleich langsamer erfolgt, wie bei Kohlensäure.

2. Der Beginn des Leuchtens überhaupt liegt bei gleicher Erregungsspannung ganz entsprechend für Wasserstoff und Leuchtgas bei hohen, für Stickstoff, Luft und Kohlenoxyd bei mittleren, für Kohlensäure bei niedrigen Drucken, die „dielektrische Festigkeit" bei demselben Drucke nimmt also für die genannten Gase in der hier angegebenen Reihenfolge zu.

Wir haben hier also zwei Eigenschaften der Gasentladungen, welche nicht nur von der Gestalt und Grösse des Entladungsgefässes und der Elektroden, sondern wesentlich auch von der Natur der dem Entladungsprocesse unterworfenen Gase abhängen. Beide Beziehungen erhalten einen einfachen und exacten, quantitativen Ausdruck, wenn wir als Maass der molecularen Eigenschaften der Gase zunächst ihre freie moleculare Weglänge λ einführen.

1. *Die Beziehung zum Umkehrdrucke.* Die Tabellen 3 bis 7 enthalten unmittelbar vergleichbare Werthe für fünf Gase,

Digitized by Google

welche in demselben Rohre (D) unter identischen Bedingungen untersucht wurden. Bestimmt man aus ihnen die wahren Umkehrdrucke U, wozu sich eine graphische Darstellung der sich am raschesten ändernden Spannungswerthe V als Ordinaten zu den zugehörigen Drucken p als Abscissen am besten eignet, so erhält man Werthe, welche sich so nahe wie die mittleren freien Weglängen λ der betreffenden Gase[1]) verhalten, als es nur irgend erwartet werden kann:

Tabelle 12.

	U	λ_{760}	λ_{760}/U
Wasserstoff	1,26	185 $\mu\mu$	147
Stickstoff	0,65	99	152
Kohlenoxyd	0,65	98	150
Luft	0,60	95	158
Kohlensäure	0,47	68	144

Hier sind die Umkehrdrucke U in mm Quecksilber, die Weglängen λ in $\mu\mu$ ausgedrückt.

Für dasselbe Entladungsgefäss, aber für verschiedene Gase, ist also:

$$(1) \qquad \begin{cases} \dfrac{\lambda}{U} = \text{Const.} \\ U = \text{const.} \times \lambda. \end{cases}$$

Für verschiedene Entladungsröhren hat die Constante andere Werthe.[2])

An einer anderen Stelle habe ich gezeigt[3]), dass die Umkehrerscheinung auf das innigste mit der Ausbreitung der Glimmlichtphänomene zusammenhängt. Die hier gefundene Beziehung für den Energieconsum muss wie diese bedingt sein

1) Für das verwendete Leuchtgas war mir diese Grösse nicht bekannt; nur darum blieb dieses Gas hier unberücksichtigt.

2) *Anmerkung.* So sind die Werthe für λ_{760}/U hier z. B. sämmtlich viel grösser, die U-Werthe kleiner als in der Tabelle 4, *a* p. 505 einer in den Sitzungsber. der bayr. Akad. 28. p. 497. 1898 von mir veröffentlichten Arbeit; dies musste nach den Ausführungen des § 2 p. 506 flg. der Fall sein, da hier mit der weiten Röhre D (Fig. 2 p. 506), in der eben citirten früheren Arbeit aber mit der engeren Röhre B gearbeitet wurde.

3) H. Ebert, Sitzungsber. der bayr. Akad. 28. p. 497. 1898.

Digitized by Google

durch die Eigenschaften der *Gasmolecüle selbst*, namentlich ihre elektrischen Eigenschaften, welche durch ihre *Valenzladungen* in erster Linie bestimmt sind. In der That führt die obige Beziehung (1) ganz ungezwungen auf diese hin:

Die mittlere freie Weglänge λ ist nach der kinetischen Gastheorie mit dem mittleren Molecülabstand a (Seitenlänge des Elementarwürfels, welcher *ein* Molecül enthält) und dem Radius ϱ der molecularen Wirkungssphäre durch die Relation verknüpft[1]):

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{a^3}{\pi \varrho^2}.$$

Multipliciren wir rechts Zähler und Nenner mit $4/3 \cdot \varrho$, so erhalten wir λ durch ϱ und einen Quotienten ausgedrückt, der das Verhältniss des Volumens V, welches das Gas als Ganzes mit allen intermolecularen Zwischenräumen einnimmt, zu dem Volumen v bezeichnet, welches die darin enthaltenen Molecüle für sich einnehmen. Bezeichnet also ε einen Zahlenfactor, so ist

$$\lambda = \varepsilon \cdot \varrho \cdot \frac{V}{v}.$$

Der Quotient V/v hängt vom Drucke ab, insofern er der Dichte umgekehrt proportional ist.

Nun trifft für Gase nachgewiesenermaassen die Lorenz-Lorentz'sche Formel für die Beziehung von Brechungsverhältniss n und Dichte d, soweit die Beobachtungen reichen, genau zu:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.}$$

Für $1/d$ kann hier das Verhältniss V/v der Raumerfüllungen eingesetzt werden, sodass wir erhalten

$$\lambda = \varepsilon' \cdot \varrho \cdot \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1},$$

und die im Vorstehenden für die verschiedenen Gase erprobte Relation (1) die Form annimmt:

$$U = \varepsilon'' \cdot \varrho \frac{n^2 + 2}{n^2 - 1},$$

1) Vgl. z. B. O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. 1. Aufl. p. 118. 1877.

Digitized by Google

wenn wir mit ε' und ε'' zwei weitere constante Grössenwerthe bezeichnen. Die Untersuchungen der Herren Boltzmann und Klemenčič haben festgestellt, dass für die *Gase* das Maxwell'sche Gesetz n^2 gleich der Dielektricitätsconstante Δ gilt, was ja für die Dämpfe wenigstens unter den seither verwendeten Versuchsbedingungen nicht der Fall zu sein scheint. Wir können daher an Stelle der optischen Constante n^2 die elektrische Δ einführen. Die Dielektricitätsconstante Δ für Gase unterscheidet sich von der Einheit nur sehr wenig, sodass $\Delta + 2$ sehr nahe gleich 3 gesetzt werden darf. Dagegen bringt $\Delta - 1$ die Individualität der einzelnen Gase in Bezug auf ihr elektrisches Vertheilungsvermögen zum Ausdruck. Herr Robert Lang[1]) hat gezeigt, dass diese Grösse $\Delta - 1$, die sogenannte „Elektrisirungszahl" in innigster Beziehung steht zu der Anzahl der in dem betreffenden Molecülcomplexe im Ganzen sich vorfindenden Anzahl von Valenzen und damit der gesammten Valenzladungen, welche in den Molecülen überhaupt verschoben oder getrennt werden können. Bezeichnet s diese Zahl, die sogenannte „Werthigkeitssumme" der zu einem Molecül vereinigten Atome, so ist nach R. Lang sehr nahe

$$\Delta - 1 = s \,.\, 123 \,.\, 10^{-6}.$$

Setzt man diesen Werth in unsere Formel ein, und fasst man alle eingehenden Constanten in dem Factor K zusammen, so erhält man

$$U = K \frac{\varrho}{s}. \tag{I}$$

Hier ist nun in der That der Umkehrdruck in eine sehr einfache Beziehung gebracht einmal zum Radius der Wirkungssphäre ϱ und zur Werthigkeitssumme s, welche die Fähigkeit des Gases bemisst, an elektrischen Vorgängen, Ionisationen u. dgl. Theil zu nehmen.

Bei derselben Werthigkeitssumme wird sich die Spannungsumkehr und damit die Umkehr des Energieconsums bei umso höheren Drucken ereignen, je grösser die Wirkungssphären der im Glimmlicht kathodoluminescirenden Gasmolecüle sind; bei gleichem Moleculardurchmesser ist der Umkehrdruck um so höher, je weniger Valenzladungen in den betreffenden Gasmolecülen ver-

1) Robert Lang, Wied. Ann. 56. p. 534. 1895.

Digitized by Google

einigt sind, je weniger Ionenladungen also bei einer eventuellen vollkommenen Dissociation frei werden.

Die grössere Wirkungssphäre der Kohlensäure gegenüber derjenigen des Wasserstoffes ($\varrho = 0{,}18\ \mu\mu$ bei CO_2, $\varrho = 0{,}14\ \mu\mu$ bei H_2 nach van der Waals[1]) wird übercompensirt durch die viermal so grosse Valenzzahl ($s = 8$ bei CO_2, $s = 2$ bei H_2), sodass sich für CO_2 der Umkehrdruck trotz der grösseren Wirkungssphäre etwa dreimal kleiner als für H_2 ergiebt. Die directen Messungen hatten ein ganz ähnliches Verhältniss der U-Werthe ergeben (vgl. Tab. 12). Auch für die anderen Gase stimmt die hier abgeleitete Relation mit den Beobachtungen der Umkehrdrucke soweit überein, als man nur irgend erwarten kann bei der Unsicherheit der in die Formel (I) eingehenden numerischen Daten, namentlich der Werthe für die Grössen der molecularen Wirkungssphären.

2. *Die Beziehung zur dielektrischen Festigkeit der Gase.* Wie schon p. 621 erwähnt wurde, bringen die Anfangsdrucke die Thatsache zum Ausdruck, dass die Gase mit geringer freier Weglänge λ elektrisch *„fester"* sind, als diejenigen mit grossem λ, sodass man tiefer auspumpen muss um etwa eine Säule von CO_2 mit derselben Erregerspannung zu durchschlagen als eine gleichlange Säule von H_2 zwischen denselben Elektroden im gleichen Rohre. Sehr genau sind diese elektrischen Festigkeitsverhältnisse von Hrn. W. C. Röntgen[2]) schon früher für den Funkenübergang zwischen Spitze und Platte für die Drucke von 205 mm und 110 mm untersucht worden. Er fand in der That, dass das kleinste Potential, „das Minimalpotential", Π möge es heissen, welches eben noch den Elektricitätsübergang durch ein Gas von den genannten Drucken unterhält, umgekehrt wie die mittlere freie Weglänge von Gas zu Gas variirt.

Für Drucke über eine Atmosphäre hinaus wurde diese Beziehung von Hrn. M. Wolf[3]) bestätigt. Wendet man auf die Röntgen'sche Relation dieselben Schlüsse wie oben an, so erhält man für das Minimalpotential

$$\text{(II)} \qquad \Pi = C \cdot \frac{s}{\varrho}.$$

1) O. E. Meyer, l. c. p. 231.
2) W. C. Röntgen, Götting. Nachr. p. 390. 1878.
3) M. Wolf, Wied. Ann. **37**. p. 306. 1889.

Digitized by Google

Ein Gas ist caet. par. elektrisch umso durchschlagsfester, je grösser die in seinen Molecülen vereinigte Valenzzahl ist und je weniger weit seine Wirkungssphäre sich ausdehnt.

Zur Mechanik der Glimmlichtphänomene.

Die beiden Relationen I, p. 624 und II, p. 625 setzen charakteristische Erscheinungen der Gasentladungen in Beziehung zu speciellen molecularen Eigenschaften der untersuchten Gase. Es lässt sich leicht zeigen, dass diese Beziehung mit Anschauungen in engstem Zusammenhange steht, welche sich auch anderweitig bewährt haben, Anschauungen, die daher durch die obigen Ergebnisse weitere Stützung erfahren.

Schon oben p. 622 wurde darauf hingewiesen, dass bei der Evacuation der Umkehrdruck U caet. par. bei denjenigen Gasen am ehesten erreicht wird, bei denen sich die Glimmlichtsäulen (Goldstein's dritte Kathodenschicht) am schnellsten verbreitet; für diese liegt also U am höchsten. Nach Gleichung I wächst dieser Druck mit zunehmender Wirkungssphäre der Gasmolecüle und nimmt umgekehrt proportional der Zahl s der in ihnen vorhandenen Valenzladungen ab.

Wohl zuerst von Heinrich Hertz wurde eine Anschauung über die Natur des Glimmlichtes entwickelt, der sich neuerdings die meisten Forscher in diesem Gebiete angeschlossen haben: Von der Kathode werden auch schon bei den höheren Gasdrucken, soweit nur überhaupt bei ihnen Entladungen einzusetzen vermögen, negativ elektrisch geladene Theilchen, seien sie nun Ionen oder „Mikroionen" losgeschleudert; sie bilden die „Kathodenstrahlen". Die translatorische Energie derselben wird aber sehr bald in den davor liegenden Gasschichten absorbirt; sie wird zur Dissociation der Gasmolecüle verwendet, wobei ein Luminescenzleuchten hervorgerufen wird; diese Luminescenz kennzeichnet das Glimmlicht; dasselbe ist hiernach eine Phosphorescenzerscheinung des in dem Entladungsrohre enthaltenen Gases, welche durch Kathodenstrahlen erregt wird, die je nach dem Drucke in dem Gase eine mehr oder weniger grosse Absorption erfahren. In der That zeigt der Vergleich der Messungen der Spannungsgradienten und der Temperaturvertheilung in den Entladungsröhren, dass die Energie nicht dort verbraucht wird, wo sie durch die elektrischen Vorgänge

Digitized by Google

erzeugt wird.[1]) Die Spectralanalyse lehrt ferner, dass die elektrolumineszirenden Gasmolecüle *nicht* die bewegten, sondern die getroffenen Theile sind, denn sonst müssten sich grosse Linienverschiebungen ergeben. Bei der gleichen Anzahl von Molecülen in der Volumeneinheit, d. h. bei demselben Druck, werden die Erregungen durch die Kathodenstrahlen, d. h. die Glimmlichter um so rascher vorrücken, je weniger stark die Energie der Kathodenstrahlen in einer Gasschicht von bestimmter Dicke absorbirt wird. Dass die zusammengesetzteren Molecüle im allgemeinen leichter zerfallen, ist eine vielgestützte Annahme der kinetischen Gastheorie; ebenso diejenige, dass den complicirteren Molecülcomplexen die grösseren Werthe für ϱ zukommen.[2]) Es muss also U mit ϱ wachsen. Dass andererseits die Luminescenzerregung auf's innigste zusammenhängt mit der Lockerung von Valenzverbindungen, zeigen die in den Flammen lumineszirenden Dämpfe von Metallsalzen; der Leuchtprocess ist bedingt durch eine theilweise oder völlige Dissociation der Molecüle, der „Leuchtenergieinhalt" kann aus der zur Trennung der Valenzladungen nöthigen Arbeit berechnet werden.[3]) Die Vermuthung einer nahen Beziehung dieser Vorgänge zu dem Leuchten der Gase in den Entladungsröhren wird ferner durch die Thatsache nahe gelegt, dass der aus den Zeemann'schen Versuchen berechnete Werth für das Verhältniss der Valenzladung ε durch die bewegte Masse m derselben Grössenordnung angehört, wie der für die Kathodenstrahlen aus Ablenkungsversuchen sich ergebende Werth. Zur Lockerung einer grösseren Anzahl gegenseitig gebundener Valenzladungen gehört eine grössere absorbirte Energiemenge der translatorischen Bewegungen der Kathodenstrahlentheilchen, also wird das Dissociiren einer Gasschicht von bestimmter Dicke und damit das Vorrücken der Glimmlichtstrahlen um so langsamer erfolgen, je grösser die gesammte Werthigkeitssumme s der einzelnen Molecüle ist, der Umkehrdruck U wird um so tiefer liegen, je grösser s ist.

1) Vgl. E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. **66.** p. 330. 1898.

2) Vgl. z. B. O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase. 1. Aufl. p. 210. 1877.

3) H. Ebert, Wied. Ann. **49.** p. 659. 1893; vgl. auch Svante Arrhenius, Wied. Ann. **42.** p. 18. 1891.

Digitized by Google

Ganz ähnlich lässt sich auch die Relation (II) durch bekannte Thatsachen interpretiren: Ein moleculares Gebilde ist um so leichter auch durch elektrische Kräfte zerlegbar, je complicirter und weiter verzweigt es gebaut ist; die Reciprocität des Minimalpotentiales Π und von ϱ erscheint daher ohne weiteres plausibel. Die Formel (II) zeigt aber zugleich, dass es darauf allein nicht ankommt. Dass gewisse Gase dem Zerlegtwerden durch elektrische Kräfte einen so grossen Widerstand entgegensetzen, hängt nach (II) noch mit ihren eigenen elektrischen Eigenschaften, welche durch die Grösse s ihren allgemeinsten Ausdruck finden, aufs engste zusammen. Dass gerade die Anzahl der Valenzladungen eine Rolle spielt, wird verständlich im Lichte einer von Hrn. J. J. Thomson auf Grund der Faraday'schen Anschauung von den Kraftröhren entwickelten Theorie der Entladungen überhaupt. Thomson führt aus, dass wenn in einem elektrischen Spannungsfelde eine Dissociation von Molecülen stattfindet, sich zunächst Kraftröhren von den ladenden Flächen aus an die Molecüle heranziehen, welche an den Valenzstellen sich anheften. Durch die Spannung in den Kraftröhren, den „stress", erfolgt bei geeigneter Stärke desselben die Zerlegung und damit das Niederbrechen des dielektrischen Widerstandes. Aehnliche Anschauungen sind es auch, welche das eigenthümliche Verhalten von verdünnten Gasen in elektrischen Wechselfeldern verständlich machen, wie es aus den Versuchen und Betrachtungen des Hrn. E. Wiedemann und mir hervorgeht.[1]) Endlich hat Hr. O. Lehmann eine Reihe sehr fruchtbarer Consequenzen aus dieser Auffassung des Entladungsvorganges gezogen. Legen wir dieselbe auch hier zu Grunde, so ist die Proportionalität zwischen Π und s erklärbar: Laden wir die einen Gasraum begrenzenden Elektroden bis zu höheren und immer höheren Spannungen, so wird der auf ein bestimmtes Molecül entfallende Zug, der „stress", immer grösser. Das Gas wird um so höheren Spannungsgradienten wiederstehen können, je mehr einzelne Valenzstellen den auf jedes Molecül entfallenden Zug aufnehmen. Bei demselben Drucke, also nach dem Avo-

1) Vgl. namentlich E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. 50. p. 5—22. 1893.

Digitized by Google

gadro'schen Gesetze bei der gleichen Anzahl einzelner Molecüle in dem Spannungsfelde erweisen sich die Molecüle um so fester, je grösser ihre Werthigkeitssumme s ist, die Röntgen'sche Minimalpotentialdifferenz Π, die gewissermaassen ein Maass für die dielektrische Festigkeit darstellt, muss proportional mit s (bei gleichem ϱ) sein, wie es die Formel (II) verlangt und es die Beobachtungen bestätigen. Durch diese Uebereinstimmung wird aber auch umgekehrt die vorerwähnte Anschauung wesentlich gestützt. —

So dürften die hier gefundenen Ergebnisse der oben angeführten Messungsreihen im Stande sein, auf die Mechanik der Glimmlichterscheinungen im Speciellen und damit auf die Natur der Gasentladungen überhaupt von einer neuen Seite her Licht zu werfen.

Zum Schluss spreche ich allen denjenigen, die mir bei den obigen Messungen geholfen haben, vor allem meinem Privatassistenten Hrn. Ingenieur Dr. phil. M. W. Hoffmann, sowie meinem Collegen Hrn. Docenten Dr. C. Heinke meinen besten Dank aus.

München, Physik. Inst. der Techn. Hochsch., Januar 1899.

(Eingegangen 4. Februar 1899.)

Digitized by Google

8. *Ueber eine Bemerkung von Hrn. E. Riecke; von F. Kohlrausch.*

Hr. Riecke hat in zwei Aufsätzen[1]) auf Grund der Anschauungen Wilhelm Weber's über die Identität der Träger der Wärme und der Elektricität in den Metallen eine Reihe von Sätzen entwickelt, die unter anderem die Theorie der Thermoelektricität betreffen; eine Arbeit, welche schon deswegen verdienstlich ist, weil sie das Interesse an den originellen und hoch beachtenswerthen, aber wenig bekannt gewordenen Anschauungen Weber's über die molecularen Beziehungen der Elektricität zu beleben geeignet ist.

Die Resultate, zu denen bezüglich der thermoelektrischen Vorgänge die Entwickelungen von Riecke führen, sind zu einem wesentlichen Theile in einer älteren Mittheilung von mir enthalten, welche die „Thermoelektricität, Wärme- und Elektricitätsleitung" auf Grund einer Annahme über die gegenseitige Mitführung von Wärme und Elektricität, aber von einem weniger weit ausholenden theoretischen Standpunkte betrachtet und insbesondere das Gesetz der thermoelektrischen Kräfte und der Peltier'schen Wärmeentwickelung aus dieser Annahme ableitet.[2])

Da wo Hr. Riecke, diese Priorität anerkennend, von meiner Arbeit spricht[3]), findet er, dass „Kohlrausch's For„mulirung der Grundannahmen Veranlassung zu einer Auf„fassung giebt, welche die ganze Theorie einigermaassen

1) E. Riecke, Gött. Nachr. 1898, 19. Febr. und 14. Mai. p. 48 und 137; zusammengefasst und ergänzt Wied. Ann. **66.** p. 353 und 545. 1898.

2) F. K., Gött. Nachr. 1874. p. 65; Pogg. Ann. **156.** p. 601. 1875. Nur die in einem Theile der Arbeit aus der damals angenommenen Proportionalität zwischen elektrischem und Wärmeleitvermögen gezogenen Folgerungen wird man den neueren Kenntnissen entsprechend abändern müssen.

3) E. Riecke, Gött. Nachr. 2. Mittheilung. p. 138; Wied. Ann. 66. p. 381. 1898.

Digitized by Google

„verwickelt. Es sei ein primärer elektrischer Strom i_0 gegeben; „dieser führt mit sich einen Wärmestrom ηi_0; der Wärmestrom „seinerseits gäbe darnach wieder Veranlassung, zu einem elek„trischen Strom $\omega \eta i_0$ etc. (ω und η sind von der Natur des „Leiters abhängige Constanten.) Die ganze Stromstärke würde „also schliesslich gegeben durch

$$i = i_0 (1 + \omega \eta + \omega^2 \eta^2 + \ldots),$$

„die Stärke des mitgeführten Wärmestromes durch

$$\Omega = \eta (1 + \omega \eta + \omega^2 \eta^2 + \ldots) i_0.$$

„Analoge Formeln würden bei einem primär gegebenen Wärme„strom gelten. Diese Complication der ursprünglich einfachen „Annahmen ist in meiner (Riecke's) Theorie von vornherein „ausgeschlossen" etc.

Ich kann aber diese Complication überhaupt nicht als eine solche anerkennen, denn sie fällt weg, wenn man den Ansatz ein wenig anders macht, und es kommt dann der Factor $1/(1-\omega\eta)$, welchen ja die unendliche Reihe darstellt, ohne weiteres heraus. Man braucht nämlich nur von dem wirklich vorhandenen Strome i, statt von dem „primär vorhandenen" i_0 auszugehen. Der erstere führt den Wärmestrom ηi, dieser den elektrischen Strom $\omega \eta . i$ mit sich, also ist die Stromstärke, verglichen mit dem „primär vorhandenen" Strom gegeben durch

$$i = i_0 + \omega \eta . i,$$

woraus

$$i = \frac{i_0}{1 - \omega \eta}.$$

Hrn. Riecke's Weg vom „primären" Strom aus würde ebenso complicirt ausfallen, wenn man ihn auf die Schwächung eines Stromes durch eine Polarisation, die der Stromstärke proportional ist, oder ähnlich auch, wenn man ihn auf die Aenderung durch Selbstinduction anwenden wollte. Auch die einfache Frage, wann ein bewegter Punkt einen anderen einholt, kann man compliciren, wenn man sie mittels einer Reihenentwickelung nach den einzelnen zurückzulegenden Strecken löst, statt das Resultat gleich hinzuschreiben.

Aber nicht nur einfacher wird die Entwickelung durch die sofortige Einführung des wirklichen Stromes statt des

Digitized by Google

„primär vorhandenen", sondern sie scheint mir in diesem Fall auch das sachgemässe Verfahren zu sein. Man kann sich von dem primären Strom gerade in dem vorliegenden Zusammenhange schwer eine Vorstellung bilden, denn diesen Strom kann es gar nicht geben. Soll von etwas primär Gegebenem die Rede sein, so ist dies wohl die elektromotorische Kraft, und dann gestalten die Verhältnisse sich sehr einfach, auch wenn man zuerst von dem Leiter ausgeht, wie er ohne die Wechselmitführung von Wärme und Elektricität vielleicht gedacht werden kann. Zu der unmittelbaren Wirkung einer elektromotorischen Kraft E würde dann die Rückwirkung der bewegten Wärme auf die Elektricität hinzutreten. In der Bezeichnung von Riecke würde man also, wenn w_0 den Widerstand bedeutet, welchen der Leiter ohne seine Eigenschaft der Wärmemitführung besitzen *würde*, E/w_0 den primären Strom nennen und die resultirende Stromstärke i ist

$$i = \frac{E}{w_0} + \omega\,\eta\,.\,i,$$

woraus

$$i = \frac{E}{w_0(1 - \omega\,\eta)}.$$

Die Rückwirkung des Wärmestromes ist hiernach, wie ich damals zeigte[1]), in dem, offenbar durch $w_0(1 - \omega\,\eta)$ ausgedrückten Ohm'schen Widerstand mit enthalten, von welchem man einen ohne die Wärmemitführung bestehenden Widerstand experimentell überhaupt nicht absondern kann.

Dass die Theorie verwickelt werde, kann ich hiernach nicht finden.

Charlottenburg, 17. Januar 1899.

1) F. K., Pogg. Ann. **156.** p. 610. 1875. α oder $\vartheta\,.\,k/\varkappa$ ist dort dasselbe, was Riecke durch ω bezeichnet, während $\vartheta\,C$ die oben η benannte Grösse vorstellt.

(Eingegangen 19. Januar 1898.)

Digitized by Google

9. *Ueber absolute Bestimmungen der Wärmestrahlung mit dem elektrischen Compensationspyrheliometer, nebst einigen Beispielen der Anwendung dieses Instrumentes;* von *Knut Ångström.*

1. Bei dem zunehmenden Interesse, mit welchem Arbeiten auf dem Gebiete der Strahlung verfolgt werden, haben auch die physikalischen Methoden zur absoluten Bestimmung der Strahlungsintensität eine grössere Bedeutung gewonnen. Die älteren Apparate, welche hauptsächlich zur Messung der Sonnenstrahlung bestimmt waren, entsprechen unseren heutigen Anforderungen an Genauigkeit und Empfindlichkeit nicht mehr. Die neueren Apparate, mit denen man absolute Messungen ausführen könnte, scheinen noch keine grössere Verbreitung gefunden zu haben[1]), was schon daraus hervorgeht, dass die meisten Forscher auf diesem Gebiet sich mit ziemlich willkürlichen Schätzungen des absoluten Werthes einer Strahlung, oder sonst mit relativen Messungen begnügen. So wird z. B. die Empfindlichkeit der Bolometer und Thermosäulen ermittelt durch die Ablenkung der Galvanometernadel, welche eine bestimmte Temperaturerhöhung der absorbirenden Fläche oder die Strahlung einer ungenau definirten Wärmequelle hervorruft. Ein Vergleich der Resultate verschiedener Beobachter und die Umrechnung der Bestimmungen in absolutes Maass wird hierdurch öfters unmöglich.

Schon 1886 habe ich eine Methode angegeben, die sich nicht nur zur Bestimmung der Sonnenstrahlung, sondern auch bei Ausführung anderer physikalischer Arbeiten im Laboratorium gut bewährt hat.[2]) Später habe ich noch eine andere Methode

1) Von den allgemeinen Handbüchern der praktischen Physik giebt, so viel ich weiss, noch keines Anleitungen zur absoluten Bestimmung der Wärmestrahlung.

2) K. Ångström, Sur une nouvelle méthode de faire des mesures absolues de la chaleur rayonnante, Acta Upsal. 1886; vgl. auch Wied. Ann. **39.** p. 294. 1890, wo das Princip kurz angegeben ist und weiter die sehr eingehende Behandlung der aktinometrischen Methoden von

Digitized by Google

beschrieben, welche die frühere in Bezug auf Empfindlichkeit und besonders Handlichkeit bedeutend übertrifft.[1]) Da nur eine vorläufige Mittheilung über diese Methode veröffentlicht worden ist, und zwar in Zeitschriften, die kaum allgemein zugänglich sind, so möchte ich sie jetzt an dieser Stelle ausführlich beschreiben und zugleich über die Herstellung und Benutzung der Apparate meine Erfahrungen, welche ich während eines sechsjährigen Gebrauches gesammelt habe, mittheilen.

2. *Das Princip der Methode ist kurz das folgende*[2]*):*

Von zwei dünnen, ganz ähnlichen, einseitig geschwärzten Metallstreifen wird der eine der zu messenden Strahlung ausgesetzt, der andere, welcher durch einen Doppelschirm gegen die Strahlung geschützt ist, wird durch einen elektrischen Strom erwärmt. Wird die Stromstärke so regulirt, dass die Erwärmung der beiden Streifen gleich ist, so ist auch die Strahlungsenergie gleich der durch den elektrischen Strom zugeführten Energie. Sei q die Strahlung pro Secunde und Quadratcentimeter, b die Breite, a das Absorptionsvermögen

---

Chwolson, Rep. für Meteorologie **15.** Nr. 1. p. 1—166; l. c. **16.** Nr. 5. p. 1—100. Die Methode ist von mir bei verschiedenen Untersuchungen benutzt, vgl. z. B. Wied. Ann. **48.** p. 517. 1893, oder Acta Reg. Soc. Upsaliensis 1892.

1) K. Ångström, Acta Upsal. Juni 1893; The Physical Review 1. p. 365. 1893.

2) Hr. F. Kurlbaum hat in einer kurzen Notiz in den „Berichten der Thätigkeit d. Phys.-Techn. Reichsanst." in den Jahren 1891 u. 1892 (veröffentlicht Nov. 1892) und Zeitschr. f. Instrumentenk. p. 122. März 1893 ein ähnliches Princip zur Messung der Strahlung in absolutem Maass angegeben und ferner in Wied. Ann. **51.** p. 591. 1894 weiter entwickelt. Später hat er (Wied. Ann. **65.** p. 746. 1898) seine Methode zur Bestimmung der Strahlung eines schwarzen Körpers benutzt. Wir haben also ziemlich gleichzeitig und offenbar unabhängig voneinander einen in vieler Hinsicht ähnlichen Gedanken gehabt. Wie aber Hr. Kurlbaum selber bemerkt (Wied. Ann. **51.** l. c.) haben wir bei der Ausführung dieses Gedankens ganz verschiedene Wege eingeschlagen. Ohne hier auf einen Vergleich der beiden Methoden einzugehen, möchte ich nur bemerken, dass bei meinem Instrument das bolometrische Princip nicht benutzt wird, ferner dass mein Apparat vollständig symmetrisch gebaut ist, indem zwei ganz ähnähnliche Streifen benutzt werden, dass die Gleichheit der Temperatur durch Thermoelemente gemessen wird und schliesslich, dass der Effect der Strahlung und des elektrischen Stromes *gleichzeitig* beobachtet werden.

Digitized by Google

und r der Widerstand der Längeneinheit der Streifen, schliesslich i die Stärke des elektrischen Compensationsstromes, so ist:

$$b\,a\,q = \frac{r\,i^2}{4{,}18}.$$

Hieraus ergiebt sich

$$q = \frac{r\,i^2}{4{,}18\,.\,b\,.\,a}$$ g-Calor. pro Secunde und Quadratcentimeter,

oder

$$Q = \frac{r\,i^2}{4{,}18\,.\,b\,.\,a}$$ 60 g-Calor. pro Minute und Quadratcentimeter.

Es ist ohne weiteres klar, dass wir bei dieser Methode Correctionen für Wärmeabgabe durch Strahlung, Convection und Leitung nicht zu berücksichtigen brauchen, weil bei Temperaturgleichheit der beiden Streifen auch diese Correctionen für beide gleich werden und deswegen aus der Rechnung wegfallen. Bei dieser Methode brauchen wir also nur ein für allemal die Constanten r, b und a zu bestimmen und bei jeder Bestimmung einer Strahlung nur die Stromstärke i zu beobachten, um die Strahlung in absolutem Maass zu erhalten. Weil sich r ein wenig mit der Temperatur ändert, muss auch diese Aenderung mit in Rechnung gezogen werden.

Die Herstellung der zwei Metallstreifen muss natürlich mit grösster Sorgfalt ausgeführt werden. Ich verfahre dabei folgendermaassen: Ein Platinblech von 0,001—0,002 mm Dicke und von ca. 4 cm² Flächeninhalt wird auf eine Glasplatte gelegt. Ein Stückchen dünnstes Seidenpapier — ein wenig grösser als das Platinblech — wird mit Schellacklösung eingetränkt und auf das Blech angebracht. Ueberflüssige Schellacklösung wird abgestrichen und die Luftblasen zwischen dem Platinbleche und dem Papier sorgfältig entfernt. Nach vollständigem Trocknen wird die Glasplatte auf dem Tische einer Theilmaschine befestigt und das Platinblech in Streifen von passender Breite zerschnitten, die hiernach leicht von der Glasplatte losgemacht werden können.

Zwei solche nebeneinander liegende Streifen werden auf ihren elektrischen Widerstand geprüft, und wenn der Unterschied derselben nicht mehr als einige Procente beträgt, werden

Digitized by Google

dieselben an einem kleinen Ebonitrahmen R (Fig. 1, in natürlicher Grösse) befestigt. An der Papierseite der Streifen wird dann das Thermoelement mit ein wenig Schellacklösung befestigt, und zwar so, dass die Löthstellen L ungefähr an den Mittelpunkten der Streifen anliegen. Das Thermoelement besteht aus einem U-förmigen Theil von sehr dünnem (ca. 0,02 mm dicken) Constantan- oder Nickelblech, an welches Kupferbleche von derselben Dicke und Breite angelöthet sind. Um die Symmetrie in dem Ausstrahlungsvermögen der Hinterseiten der Streifen zu vervollständigen, werden diese Seiten mit schwarzem Firniss überzogen.

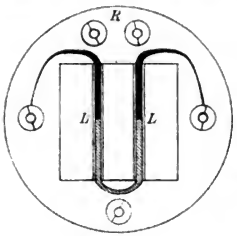


Fig. 1.

Um die Streifen an der Vorderseite zu schwärzen, werden dieselben zuerst auf galvanischem Wege mit einem sehr dünnen Ueberzug von Zink versehen und dann solange mit einer 1 proc. Lösung von Platinchlorid behandelt, bis der Widerstand, der durch den Zinküberzug ein wenig vermindert wurde, wieder seinen früheren Werth erreicht. Um das Absorptionsvermögen zu erhöhen, erhalten die Streifen schliesslich auf kaltem Wege einen dünnen Russüberzug. Das Berussen wird durch eine Stearinkerze, in welcher ein kupfernes Drahtnetz gehalten wird, ausgeführt. Von der Brauchbarkeit der Streifen überzeugt man sich, indem man das Thermoelement mit einem empfindlichen Galvanometer verbindet. Wenn sich die Ruhelage des Galvanometers bei gleichzeitiger Bestrahlung der beiden Streifen nicht ändert, ist die Symmetrie vollständig.

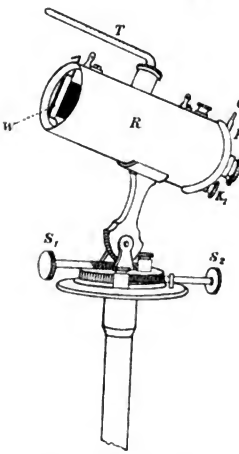


Fig. 2.

Die Montirung des Apparates wird durch Fig. 2 (in $^1/_3$ natürlicher

Digitized by Google

Grösse) veranschaulicht. Die Streifen sind in einem Rohre R, das mit drei Diaphragmen versehen ist, eingesetzt. Das Rohr kann durch zwei Schrauben S_1 und S_2 in jede beliebige Richtung eingestellt werden. Vermittelst eines Thermometers T kann die Temperatur im Rohre bestimmt werden. Ein kleiner, doppelwandiger, umlegbarer Schirm W, der in der vorderen Oeffnung des Rohres befestigt ist, schützt den einen der Streifen gegen die Strahlung. Die hintere Oeffnung des Rohres ist durch einen Ebonitpfropf P geschlossen. Dieser, der in Fig. 3 in $^2/_3$ natürlicher Grösse abgebildet ist, trägt die Klemmschrauben K_1 für die Zuleitungen zu den Streifen und die Klemmschraube K_2 für das Thermoelement, nebst einem kleinen Commutator C, um den Strom zu dem einen oder dem anderen der Streifen leiten zu können.

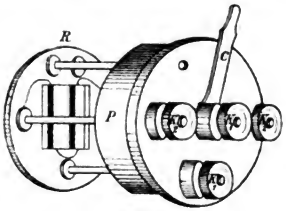


Fig. 3.

3. Von den *Constanten des Apparates* wird *die Breite des Streifens* schon beim Schneiden mit der Theilmaschine bestimmt. Um diese Breite zu controliren, habe ich nach Vollendung einiger Apparate die Breite wieder mit der Theilmaschine gemessen. So ergaben sich z. B. für das weiter unten benutzte Instrument Nr. II an Stelle der beabsichtigten Breite von 2 mm folgende Werthe:

Rechter Streifen	Linker Streifen
2,00 mm	1,99 mm
2,02	2,01
2,01	
Mittel: 2,01 mm	2,00 mm

Da nach dem Berussen die Ränder der Streifen ein wenig rauh werden, so kann wahrscheinlich ein Fehler von 0,01 mm in der Messung der Breite nicht vermieden werden, was bei der hier benutzten Streifenbreite einen Fehler von 0,5 Proc. im Endresultat verursachen kann.

Um den *Widerstand der Streifen* zu bestimmen, habe ich mich der elektrometrischen Methode bedient, die hier auf-

Digitized by Google

fallend grosse Vortheile bietet. Die Anordnung dieses Versuches wird durch die schematische Fig. 4 veranschaulicht. Von dem galvanischen Elemente S wird ein Strom durch den Pyrheliometerstreifen FG und einen Messdraht von Neusilber oder Manganin von genau bekanntem Widerstande geleitet. Von den zwei Schneiden A und B und von zwei Contacten H und J, welche mit den Streifen und dem Messdraht in Verbindung stehen und von welchen I ein Gleitcontact ist, gehen Drähte nach dem Commutator W und von hier nach dem Lippmann'schen Capillarelektrometer L.

Die Anordnung der zwei Schneiden A und B ist aus Fig. 5 ersichtlich. Dieselben sind an den Enden eines kleinen

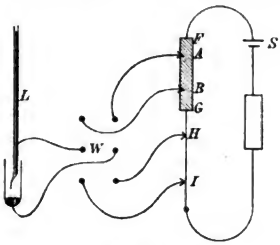


Fig. 4.

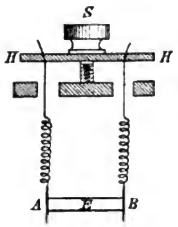


Fig 5.

Glasrohres E befestigt und durch Spiralfedern an einer Ebonitplatte H aufgehängt. Die letztere kann vermittelst einer Schraube S gesenkt und so die Schneiden leis an den Streifen gedrückt werden. Nachdem der Gleitcontact so regulirt ist, dass die Potentialdifferenzen zwischen A und B und zwischen H und J einander gleich sind, wird der Widerstand des Streifens zwischen den Spitzen A und B direct bestimmt. Durch diese Bestimmungsmethode werden die Störungen an den Enden der Streifen eliminirt und der Widerstand in dem der Löthstelle des Thermoelementes nächstliegenden Theile des Streifens bestimmt.

Bei dem Durchgange des Stromes wird der Platinstreifen erwärmt und dadurch der Widerstand vermehrt. Durch Untersuchung des Widerstandes bei verschiedener Stromstärke kann man das Verhältniss zwischen diesen beiden Grössen näher bestimmen. So wurden für Instrument II bei 19° folgende Resultate erhalten:

Digitized by Google

Stromstärke		Widerstand in Ohm pro cm	
J	J^2	beob.	berech.
0,378	0,1428	0,322	0,3226
0,289	0,0835	0,316	0,3170
0,228	0,0520	0,314	0,3141
0,188	0,0354	0,312	0,3125
0,141	0,0199	0,3105	0,3111
0,090	0,0081	0,3100	0,3100
0,000	0,000	—	0,3092

Weil die Erwärmung der Streifen dem Quadrate der Stromstärke proportional ist, erhalten wir, wenn m_i' und m_0' die Widerstände bei einer Stromstärke gleich i und gleich 0 bedeuten:

$$m_i' = m_0' (1 + \beta i^2).$$

Die nach dieser Formel aus den Werthen $m_0 = 0{,}3092$ und $\beta = 0{,}303$ in der obenstehenden Tabelle berechneten Werthe von m_i geben die Gewissheit, dass die Messungsmethode genaue Resultate liefert.

Der Temperaturcoefficient des elektrischen Widerstandes der Streifen wurde in gewöhnlicher Weise mit Anwendung einer Wheatstone'schen Brücke ermittelt. Die Formel:

$$m_t'' = m_0'' (1 + \alpha t)$$

giebt hier eine genügend grosse Genauigkeit. Für das benutzte Platinmaterial habe ich $\alpha = 0{,}00216$ gefunden; hieraus ergiebt sich $m_0'' = 0{,}2970$.

Bedeuten $m_{i\,t}$ den Widerstand bei einer Stromstärke i und Temperatur t der Umgebung, so erhalten wir:

$$m_{i\,t} = m_0 (1 + \alpha t) (1 + \beta i^2).$$

Diese Methode, den Widerstand einfach aus der Temperatur der Umgebung und der Stromstärke zu berechnen, ist nicht ganz genau, denn die Erwärmung der Streifen hängt von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab und diese ist nicht constant. Weil aber die durch die Stromwärme hervorgerufene Correction im Widerstand höchstens 3 Proc. betragen kann[1]) und die Streifen gegen Lufterschütterungen ziemlich gut geschützt sind, so genügt diese Correctionsmethode in den meisten

1) So gross ist diese Correction nur bei Bestimmungen der kräftigsten Sonnenstrahlung.

Digitized by Google

Fällen; wegen ihrer Einfachheit und Bequemlichkeit kann sie unbedingt empfohlen werden. Wenn wir eine Aenderung der Abkühlungsgeschwindigkeit von 10 Proc. annehmen, was wohl eine obere Grenze sein dürfte, wird dadurch ein Fehler in dem berechneten Widerstande von 0,3 Proc. hervorgerufen, welcher einen ebenso grossen, procentischen Fehler in der Bestimmung der Strahlung verursacht.

Von den Bestimmungen der Constanten des Apparates ist natürlich diejenige des *Absorptionsvermögens der Streifen* die schwierigste. Gewöhnlich wird bei Messungen der Wärmestrahlung das Absorptionsvermögen der berussten Fläche gleich *Eins* angenommen — obschon allbekannt ist, dass diese Annahme nicht ganz richtig ist — oder es wird ohne besondere Untersuchungen über die Beschaffenheit der Fläche ein ziemlich willkürlicher Werth dieses Absorptionsvermögens angenommen. Weil aber in verschiedener Weise hergestellte Flächen einen ziemlich grossen Unterschied in dem Absorptionsvermögen zeigen, ist es von Bedeutung, gerade eine Fläche von derselben Beschaffenheit, wie die in dem Instrumente benutzte zu untersuchen. Zu diesem Zwecke habe ich eine Untersuchung über das Absorptionsvermögen der auf oben näher angegebene Weise hergestellten Flächen ausgeführt und zwar durch Bestimmung der Diffusion verschiedener Strahlengattungen.

Die Resultate dieser Untersuchung, welche ich an einer anderen Stelle näher besprochen habe[1]) und auf welche ich deswegen hier nur hinweisen möchte, waren kurz die folgenden:

a) Das Absorptionsvermögen der platinirten Fläche wächst durch das Berussen nur unbedeutend, wird aber für verschiedene Wellenlängen gleichförmiger.

b) Die platinirte und berusste Fläche hat ein Absorptionsvermögen, das ein wenig selectiv ist, indem dasselbe mit zunehmender Wellenlänge zunimmt.[2])

1) K. Ångström, Öfversigt af K. Vet. Akademiens Förhandl. Stockholm Nr. 5. p. 283. 1898.

2) Ich betone hier den Unterschied zwischen dem Absorptionsvermögen des Russes und dem Absorptionsvermögen einer berussten Fläche. Jenes nimmt, wie ich früher gezeigt habe (Öfversigt af K. Vet. Akadl. p. 385. 1888 und Wied. Ann. **36.** p. 715. 1893), mit zunehmender Wellenlänge ab.

Digitized by Google

c) Für Sonnenstrahlung liegt das mittlere Absorptionsvermögen zwischen 98,3—98,8 Proc., je nach der Dicke der Russschicht.

d) Wenn man das Absorptionsvermögen dieser Flächen als für verschiedene Wellenlängen constant und gleich 98,5 Proc. annimmt, dann dürfte der hierdurch in der Bestimmung der Strahlungsintensität hervorgerufene Fehler nicht mehr als höchstens 0,5 Proc. betragen.

4. *Die Beobachtungsmethode.* Wie ich schon in der vorläufigen Mittheilung angegeben habe, lassen sich mit dem Apparate die Beobachtungen in verschiedener Weise ausführen. Dasselbe Galvanometer, das für die Temperaturbestimmungen gebraucht wird, kann auch für die Stromstärkemessungen benutzt werden. Es ist jedoch besser und viel bequemer, zu diesem Zwecke zwei verschiedene Instrumente zu benutzen. In Verbindung mit dem Thermoelemente kann jedes Galvanometer oder Galvanoskop von ziemlich hoher Empfindlichkeit benutzt werden; zur Bestimmung der Stärke des Erwärmungsstromes habe ich mich gewöhnlich eines, besonders hierfür construirten Elektrodynamometers bedient. Doch lassen sich mit grossem Vortheile die Präcisionsmilliampèremeter von Weston oder Siemens & Halske zu diesem Zwecke verwenden; weil diese Instrumente wohl in jedem physikalischen Institut Platz gefunden haben, werde ich im Folgenden voraussetzen, dass die Messungen mit einem dieser Apparate vorgenommen werden.

Fig. 6 zeigt die Anordnung des Apparates. S ist die Stromquelle, ein Daniell'sches oder Leclanché's Element, oder noch besser ein Accumulator, R und R_1 ist ein Stöpsel- und ein Schlittenrheostat, A das Milliampèremeter, C der Commutator zu den Streifen. Das Galvanometer G ist mit dem Thermoelemente verbunden.

Bei der Ausführung einer Bestimmung wird zuerst der Apparat unter Zuhülfenahme der an dem Rohre angebrachten Visirvorrichtung gegen die Wärmequelle orientirt, der Deckel der Rohröffnung abgenommen und der kleine Schirm so gedreht, dass die Strahlung auf die beiden Streifen fällt und dann die Ruhelage des Galvanometers abgelesen. Der Schirm wird darnach nach der einen Seite gedreht und gleichzeitig

Digitized by Google

der Strom durch den beschatteten Streifen geschlossen und so regulirt, dass das Galvanometer wieder dieselbe Ruhelage wie vorher zeigt. Nachdem die Stromstärke abgelesen ist, werden Schirm und Commutator umgelegt und dann die Bestimmung wiederholt. Auf diese Weise können im Laufe einiger Minuten mehrere Wechselbestimmungen ausgeführt werden. Das in dem Instrumentenrohre hineinragende Thermometer erlaubt die Temperatur der Luft neben den Streifen zu bestimmen.

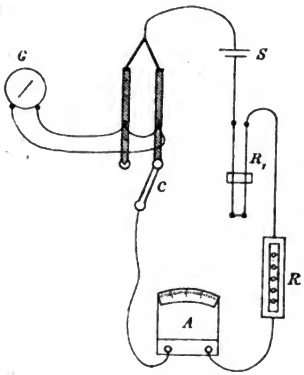


Fig. 6.

5. Was die Fehler im Resultat einer mit diesem Instrumente ausgeführten Bestimmung betrifft, so hängen dieselben ab erstens von der Genauigkeit, mit welcher die Constanten des Instrumentes bestimmt sind, zweitens von der Genauigkeit, mit welcher die Einstellungen auf gleiche Temperatur und die Beobachtungen der Stromstärke ausgeführt werden können. Weil

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dr}{r} - \frac{db}{b} - \frac{da}{a} + \frac{2di}{i}$$

ist, finden wir in Uebereinstimmung des oben Angeführten, dass der Fehler, welcher durch dr, db und da verursacht wird, höchstens 1,3 Proc. betragen kann. Der Fehler, der von di herrührt, hängt natürlich in hohem Grade von den besonderen Versuchsbedingungen, unter welchen die Messungen ausgeführt sind, ab. Ohne Schwierigkeit wird wohl die Stromstärke bis auf 0,3 Proc. genau bestimmt. Der von di herrührende Fehler in Q würde also *höchstens* 0,6 Proc. betragen können. Der Gesammtfehler einer einzelnen Bestimmung von Q würde also höchstens ca. 2 Proc. betragen können, wovon ca. 1,3 Proc. als constanter und 0,6 Proc. als zufälliger Fehler zu bezeichnen ist.

6. Als Beweis für die Zuverlässigkeit der Methode mögen

Digitized by Google

folgende Beobachtungen angeführt werden, nämlich zuerst die Bestimmung der Strahlung einer Glühlampe mit zwei Instrumenten, von denen das eine vor vier Jahren angefertigt wurde[1]), das andere neu hergestellt war, zweitens die vergleichenden Beobachtungen über die Sonnenstrahlung mit meinen zwei Instrumenten, dem Differentialpyrheliometer und dem Compensationspyrheliometer.

Die Glühlampe war eine sogenannte „Focuslampe" (aus der Fabrik „Svea" in Stockholm) von 32 Normalkerzen. Der Strom wurde von 24 grossen Tudoraccumulatoren geliefert. Die Entfernung zwischen dem Kohlefaden und den Streifen des Apparates war 50,4 cm. R bezeichnet die Ablesungen bei Bestrahlung des rechten, L bei Bestrahlung des linken Streifens. Es wurde gefunden:

Mit dem Apparate II (alt)

	Stromstärke	
R_1	0,0412	
L	0,0410	Temperatur 17,0°
R_2	0,0411	

Mittel: $J = \frac{R_1 + R_2 + 2L}{4} = 0{,}0411$

Widerstand = 0,308 Ohm. $Q = 0{,}0380$ g-Cal. pro Min. und cm².

Mit dem Apparate XI (neu)

	Stromstärke	
R_1	0,0390	
L	0,0390	Temperatur 17,0°
R_2	0,0388	

Mittel: $J = \frac{R_1 + R_2 + 2L}{4} = 0{,}0390.$

Widerstand = 0,339 Ohm. $Q = 0{,}0376$ g-Cal. pro Min. und cm².

Dieses Beispiel zeigt, dass verschiedene Instrumente gut miteinander übereinstimmen und dass sie, wenn nicht verletzt, mit der Zeit unveränderlich sind. Durch andere Beobachtungen könnte ich leicht diese Resultate noch weiter erhärten.

Es war mir von besonderem Interesse, diese neuen Apparate mit meinem älteren (dem Differentialpyrheliometer) zu vergleichen. Während des Sommers 1894 hatte ich Gelegenheit,

1) Dieses Instrument, mit II bezeichnet, ist eines von denjenigen, welche ich auf zwei Reisen nach Teneriffa und einer Reise nach der Schweiz benutzt habe.

Digitized by Google

bei meinem Aufenthalt in Borgholm, auf der Insel Öland, einige vergleichende Beobachtungen auszuführen. Ich war nämlich dort mit einigen Veränderungen eines Apparates zum Registriren der Stärke der Sonnenstrahlung beschäftigt und maass dabei auch die Intensität dieser Strahlung mit den zwei erwähnten Instrumenten. Weil ich keinen Gehülfen und nur ein für die Versuche zweckmässiges Galvanometer bei mir hatte, konnte ich die Bestimmungen nicht ganz gleichzeitig ausführen. Durch das Registririnstrument war es mir aber möglich, die Aenderungen der Sonnenstrahlung zu berücksichtigen und die Angaben der beiden Instrumente auf genau dieselbe Zeit zu reduciren. Folgende kleine Tabelle enthält die Resultate dieser Beobachtungen.

1894		Best. mit dem Comp.-Pyrheliometer	Best. mit dem Diff.-Pyrheliometer	Diff.
10. Aug.	11h 20m Vorm.	1,215	1,25	−0,030
11. „	4 24 Nachm.	0,995	0,99	+0,005
12. „	11 28 Vorm.	1,178	1,18	−0,002
15. „	6 21 Nachm.	0,659	0,64	+0,019
19. „	8 27 Vorm.	1,134	1,14	−0,006
19. „	12 38 Nachm.	1,359	1,37	−0,011

Die gute Uebereinstimmung zwischen den Bestimmungen mit diesen zwei, dem Principe und der Ausführung nach so verschiedenen Instrumenten spricht, so scheint mir, gut für die Zuverlässigkeit der beiden. Es muss noch hervorgehoben werden, dass die Constanten für das neue Instrument leichter zu bestimmen sind, dass bei diesem die Empfindlichkeit leichter vergrössert werden kann und schliesslich dass die Bestimmungen in viel kürzerer Zeit ausgeführt werden können.

7. *Anwendung zur Bestimmung der Stärke der Sonnenstrahlung.* Ich habe die neue Methode zuerst zur Bestimmung der Sonnenstrahlung und zwar in verschiedenen Höhen über dem Meere benutzt. Ueber diese Frage liegt ein sehr beträchtliches Beobachtungsmaterial schon vor; weil dasselbe aber zum grössten Theil mit wenig zuverlässigen Apparaten und unter ungünstigen meteorologischen Verhältnissen gesammelt ist, schienen mir weitere Beobachtungen wünschenswerth. Deswegen habe ich ein leicht transportables Instrument zusammengestellt, indem das Compensationspyrheliometer mit Rheostat, ein kleines Gal-

Digitized by Google

vanoskop, ein besonders zu diesem Zwecke construirtes Elektrodynamometer von leicht controlirbarer Empfindlichkeit und ein Leclanchéelement in einem kleinen Kästchen von 44 cm Höhe, 27 cm Breite und 12 cm Tiefe so angeordnet wurden, dass das Instrument in wenigen Minuten für eine Bestimmung aufgestellt werden konnte. Das Gewicht des ganzen Apparates, mit einem kleinen Stativ zum Aufstellen, betrug nur 7 Kilo. Als Beobachtungsort wurde Teneriffa gewählt, dessen gleichmässiges Klima für diese Beobachtungen sehr günstig ist.

Ueber die Resultate der zwei Reisen nach Teneriffa während der Sommer 1895 und 1896, in welchen mehr als 600 absolute Bestimmungen der Sonnenstrahlung gemacht wurden, werde ich anderswo ausführlich berichten.[1]) Hier möchte ich nur eine vollständige Bestimmung der Sonnenstrahlung und zwei Beobachtungsreihen in verschiedenen Höhen anführen, um zu beweisen, wie vorzüglich die Apparate für solche Messungen geeignet sind.

Als Beispiel wähle ich eine am 25. Juni 1896 unter sehr schwierigen Verhältnissen auf der höchsten Spitze des Pik von Teneriffa ausgeführte Messung.

Auszug aus dem Beobachtungsjournal vom 25. Juni 1896.

Höhe über Meer 3700 m. Barometerhöhe 495,1 mm. Wind: sehr heftig SW. Temperatur 9,2°, Spannung des Wasserdampfes 2,44 mm.

Zeit	Stärke des Comp.-Stromes im Quadrat		Temperatur in dem Instrumentenrohre
$11^h 55^m$	R_1	0,0704	21,0°
	L	0,0713	
	R_2	0,0702	

$$\text{Mittel} = \frac{R_1 + R_2 + 2L}{4} = 0{,}0708$$

$$m_{r_i} = 0{,}3164, \quad Q = 1{,}626$$

$12^h -^m$	R_1	0,0707	21,5°
	L	0,0699	
	R_2	0,0694	

$$\text{Mittel} = \frac{R_1 + R_2 + 2L}{4} = 0{,}0700$$

$$m_{r_i} = 0{,}3169, \quad Q = 1{,}614.$$

1) Ich hoffe diesen Bericht während des Jahres 1899 in den Verhandl. d. Schwed. Akad. veröffentlichen zu können.

Digitized by Google

Als Beispiel einer Tagesserie führe ich die Messungen vom 3. Juli an, an welchem Tage gleichzeitig Beobachtungen ausgeführt wurden von mir in Guimar, 360 m über dem Meere, und von meinem Gehülfen, Hrn. Edelstam, in „Alta Vista", 3252 m über dem Meere.

3. Juli 1896.

Guimar. Luftdruck: 731,3			Alta Vista. Luftdruck: 518,9		
Zeit	Sonnenhöhe	Q	Zeit	Sonnenhöhe	Q
5h 49m Vorm.	8° 16′	0,721	5h 30m Vorm.	4° 26′	0,819
5 55 „	9 31	0,795	5 58 „	10 8	1,138
6 28 „	16 24	0,994	6 29 „	16 36	1,340
6 57 „	22 32	1,105	6 59 „	22 57	1,421
7 26 „	28 45	1,190	7 31 „	29 49	1,488
7 57 „	35 27	1,251	7 59 „	35 53	1,525
8 57 „	48 34	1,292	8 58 „	48 49	1,578
9 58 „	62 0	1,361	10 5 „	63 32	1,609
12 1 Nachm.	84 27	1,384	12 3 Nachm.	84 26	1,618
1 58 „	62 52	1,325	1 53 „	63 58	1,609
2 58 „	49 40	1,275	2 58 „	49 40	1,579
— — „			3 31 „	42 26	1,540
3 56 „	36 58	1,219	3 54 „	37 24	1,520
4 27 „	30 15	1,150	4 29 „	29 49	1,479
4 55 „	24 14	1,070	4 55 „	24 14	1,439
5 27 „	17 27	0,943	5 13 „	20 23	1,396

Der ausserordentlich regelmässige Verlauf der Beobachtungen bei Alta Vista ist ein Beweis sowohl für die Güte der Apparate, wie auch für die günstigen atmosphärischen Verhältnisse.

8. *Anwendung des Apparates zur Bestimmung der Strahlung einer Hefner'schen Normallampe.* Für viele Untersuchungen über strahlende Wärme wäre es ohne Zweifel sehr vortheilhaft, eine zugängliche „Strahlungsnormale" zur Verfügung zu haben. Es liegt wohl am nächsten die Strahlung, eines „absolut schwarzen Körpers" bei 100° dazu zu wählen; diese Normale ist aber nicht sehr handlich, indem dieselbe ganz besondere Anordnungen und eine genaue Be-

Digitized by Google

stimmung der Temperatur nicht nur der strahlenden Fläche, sondern auch des angewendeten Schirmes fordert. In der Hoffnung, dass die Hefner'sche Normallampe auch für die Gesammtstrahlung, wo nicht grössere Genauigkeit erforderlich ist, verwendbar wäre, habe ich die Strahlung derselben bestimmt. Von den Untersuchungen der Lichtstrahlung mit dieser Lampe wissen wir aber schon, dass diese ziemlich grossen Aenderungen unterworfen ist und a priori ist wohl anzunehmen, dass dieselben für die unsichtbare Strahlung noch grösser sind. Um die Strahlung der Verbrennungsproducte und des Flammenrohres zu eliminiren, wurde von der Lampe ein kleiner Doppelschirm von „Metallpapier" mit der blanken Fläche gegeneinander aufgestellt. In dem Schirm war eine rechtwinkelige Oeffnung von 40 mm Länge und 14 mm Breite. Die Streifen des Compensationspyrheliometers befanden sich in einem Abstande von 30 cm von der Flamme. Ich führe zuerst eine einzelne Bestimmung an.

	J	
R_1	0,0259	
L	0,0260	Temp. 18,0°
R_2	0,0242	

$$\text{Mittel } \frac{R_1 + R_2 + 2L}{4} = 0{,}0256, \quad m_t = 0{,}308$$

$Q = 0{,}0145$ g-Cal. pro Min. und cm².

Auf diese Weise wurden folgende vier Serien erhalten und zwar II und II an demselben Tage, die übrigen nach einer Zwischenzeit von ca. 2 Wochen.

Serie I $T = 18{,}0°$		Serie II $T = 17{,}5°$		Serie III $T = 17{,}5°$		Serie IV $T = 16{,}7°$	
J	Q	J	Q	J	Q	J	Q
0,0261	0,0152	0,0244	0,0134	0,0255	0,0145	0,0258	0,0149
0,0262	0,0153	0,0250	0,0140	0,0254	0,0144	0,0261	0,0152
0,0263	0,0154	0,0248	0,0138	0,0259	0,0150	0,0259	0,0150
0,0261	0,0152	0,0251	0,0141	0,0258	0,0149	0,0260	0,0151
0,0260	0,0151			0,0259	0,0150		
0,0258	0,0149						
0,0256	0,0146						
Mittel:	0,0151	Mittel:	0,0188	Mittel:	0,0148	Mittel:	0,0151

Digitized by Google

Die Uebereinstimmung der Resultate der Serien I, III und IV ist sehr gut; infolge unbekannter Ursachen weicht aber das Resultat der Serie II beträchtlich von dem der übrigen ab. Der Mittelwerth der Resultate ist 0,0147, grösste Abweichung von dem Mittelwerthe ca. 5 Proc. Es scheint mir daher nicht unmöglich, dass wir unter Berücksichtigung besonderer Vorsichtsmaassregeln in der Hefnerlampe eine recht brauchbare Strahlungsnormale finden können. Unter Anwendung des Gesetzes der Abnahme der Strahlungsintensität mit dem Quadrate der Entfernung von der Strahlungsquelle berechnet sich die Stärke der Strahlung der Hefner'schen Lampe in horizontaler Richtung zu 13,2 g-Cal. pro Min. und cm^2, was bis auf weiteres als einen Nährungswerth gelten mag.

Durch diese Mittheilung hoffe ich gezeigt zu haben, dass das elektrische Compensationspyrheliometer ein zuverlässiges, handliches und empfindliches Instrument ist, das ebensogut zur Messung der Sonnenstrahlung wie auch für Bestimmungen schwächerer Wärmequellen im Laboratorium und deswegen auch zur Bestimmung der Constante der Bolometer oder Thermosäulen verwendbar ist. Das Instrument wird zu meiner vollständigen Zufriedenheit von dem Mechaniker H. Sandström in Lund verfertigt.

Upsala, im Januar 1899.

(Eingegangen 13. Januar 1899.)

Digitized by Google

10. *Zur Messung von Flammentemperaturen durch Thermoelemente, insbesondere über die Temperatur der Bunsenflamme;* von *Ferdinand Berkenbusch.*[1])

Zweck der folgenden Abhandlung ist es, Mittheilung über die Prüfung zweier neuer von Hrn. Professor Nernst angegebener Methoden zur Messung von Flammentemperaturen zu machen. Es vermeiden diese Methoden einen Fehler, welcher, soweit mir bekannt, allen früheren Bestimmungen der Flammentemperatur durch Thermoelemente, mit Ausnahme der von Hrn. Waggener[2]) ausgeführten, anhaftet, und welcher darin besteht, dass die Temperatur der in die Flamme getauchten heissen Löthstelle des Elementes gleich der der Flamme selbst gesetzt wurde, während der dauernde Wärmeverlust der heissen Löthstelle durch Ableitung und Ausstrahlung der Wärme eine starke Differenz zwischen Flammentemperatur und Löthstellentemperatur zur Folge hat. Diese Differenz ist natürlich um so grösser einerseits, je leichter die Wärmeableitung durch den Draht erfolgt, d. h. je dicker derselbe und je kürzer der erhitzte Theil des Elementes ist, andererseits je ungehinderter die Ausstrahlung ist. Sie ist daher relativ am grössten bei frei brennenden Flammen. So fand Waggener mit einem 0,5 mm starken, geraden Element an verschiedenen Stellen in einer Bunsenflamme von 1 cm Schornsteinbreite Differenzen bis zu 500° zwischen Flammen- und Elementtemperatur. Die Differenz der Angaben eines 0,1 und eines 0,05 mm starken Elementes in gleicher Lage betrugen im Mittel 50—60°. Ich fand, dass ein 0,2 mm starkes Element, so angeordnet, dass die Drahtableitung der Wärme unmerklich war, infolge der Strahlung allein noch 100—200° in seinen Angaben hinter der Flammentemperatur zurückblieb.

Ebenso wie die Temperatur des Thermoelementes verhält sich zur Temperatur der Flamme auch diejenige eines Drahtes,

1) Auszug aus einer Bonner Inaugural-Dissertation.
2) Waggener, Wied. Ann. 58. p. 519. 1896.

Digitized by Google

dessen electrischer Widerstand zur Temperaturbestimmung benutzt wird. Wir sehen also, dass diese beiden wichtigen Methoden zur Messung hoher Temperaturen mit einer Fehlerquelle behaftet sind, die unter Umständen zu erheblichen Irrthümern führen kann.

Die Experimente von Waggener, sowie die meinigen sind an der nichtleuchtenden Bunsenflamme gemacht worden, und es ist erfreulich zu bemerken, dass die Resultate der Messungen nach den beiderseitigen Methoden in der Bestimmung der Maximaltemperatur der genannten Flamme, wie auch der Temperatur ähnlich gelegener Punkte befriedigende Uebereinstimmung zeigen. Die Maximaltemperatur ist von Waggener mit 1785° nach eigener Angabe etwas zu niedrig bestimmt, während sie meinen Messungen zufolge etwa bei 1830° liegen würde. Gestützt wird unser Resultat noch durch das Ergebniss einer thermochemischen Berechnung der Maximaltemperatur, so dass diese Grösse nunmehr nach drei voneinander vollständig unabhängigen Methoden auf etwa 50° genau festgelegt sein dürfte.

Ich werde im Folgenden zunächst die thermochemische Berechnung des Temperaturmaximums für die Bunsenflamme geben, § 1. Daran soll sich eine kurze Uebersicht früherer Arbeiten über die Messung der Flammentemperatur anschliessen, § 2. Es ist dann zunächst eine Methode geschildert, welche auf Messung der Erhitzungsgeschwindigkeit der Elemente beruht, § 3. Dieselbe giebt jedoch nur ein ungenaues Resultat. Das Princip der zweiten, genaueren Methode giebt § 4, die Schaltung dazu § 5. Es folgt dann die Darstellung der Messungen und Erörterung ihres Ergebnisses, § 6. Zum Schluss werden noch einmal die Gesammtresultate kurz zusammengestellt.

§ 1. Thermochemische Berechnung der Maximaltemperatur der Bunsenflamme.

Die maximale Verbrennungstemperatur eines Gasgemisches der volumetrischen Zusammensetzung in 1000 Theilen:

C_6H_6,	C_2H_4,	C_2H_4,	CH_4,	H_2,	CO,	CO_2,	O_2,	N_2
8	7	23	364	482	79	14	2	21

Digitized by Google

bei vollständiger Verbrennung mit eben genügendem Luftquantum ergiebt sich mit den specifischen Wärmen nach Le Chatelier und Mallard[1]) zu etwa 1775°, unter Berücksichtigung der Dissociation der Kohlensäure zu 1753°.

Vernachlässigt in dieser Berechnung sind Wärmeverlust der Flamme infolge Leitung und Strahlung, sowie Wärmegewinn infolge Vorwärmung eines Theiles der Verbrennungsluft durch die Verbrennungsproducte, ferner die Abweichung der Maximaltemperatur der Flamme von der Durchschnittstemperatur der die Flamme verlassenden Gase, welche nach Waggener's Zahlen, sowie aus einem Vergleich der gewonnenen Zahl mit den maximalen Verbrennungstemperaturen des Wasserstoffs und Methans, der wirksamsten Bestandtheile des Gases, zu 50° angesetzt werden kann. Ferner ist bei der Berechnung als Temperatur des Gases nicht die Zimmertemperatur sondern 0° angenommen.

Berücksichtigung der beiden letzten Punkte ergiebt die Maximaltemperatur zu 1820° statt 1753°. Die Unsicherheit, welche diesem Werthe anhaftet, mag einige Procent betragen.

§ 2. Frühere Bestimmungen der Flammentemperatur.

Messungen der Flammentemperaturen, welche die Abweichung derselben von den Löthstellentemperaturen nicht berücksichtigen, sind von Waggener citirt. Die Maximaltemperatur hat nach ihnen Werthe von 1233—1725°.

Den Einfluss der Stärke und Form des Thermoelementes auf seine Angaben behandelten Shmithells[2]) und Lewes[3]), gelangten aber noch nicht zu einer genaueren Bestimmung der Flammentemperatur. Waggener[4]) extrapolirte aus den Temperaturen verschieden dicker Elemente die eines unendlich dünnen Elementes, welche er gleich der Flammentemperatur setzte. Aus seinen Versuchen mit Elementen verschiedener Form (vgl. Fig. 1, *a*, *b*, *c*, welche einen Horizontalschnitt der Flamme darstellt) ergiebt sich, auf welche Länge ein Element bestimmter Stärke beiderseits der Löthstelle durch Punkte

1) Le Chatelier u. Mallard, Compt. rend. **93.** p. 1014. 1887.
2) Smithells, Journ. Chem. Soc. **67.** 1895; **61.** 1892.
3) Lewes, Journ. Chem. Soc **61.** 1892; Proc. Roy. Soc. **57.** 1895.
4) Waggener, l. c.

Digitized by Google

gleicher Temperatur geführt werden muss, damit der Einfluss der Wärmeableitung noch aussen unmerklich ist. Von dem Ergebniss dieser Versuche werden wir später Gebrauch machen.[1])

§ 3. Methode der Erhitzungsgeschwindigkeit.

Wir wenden uns nun zur Beschreibung der Nernst'schen Methoden. Die erste mag nur kurz skizzirt werden, da sie ein genaueres Resultat nicht ergab. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Dissertation verwiesen. Während das Element nach dem Eintauchen in die Flamme auf seine Einstellungstemperatur steigt, ist in jedem Augenblick die Geschwindigkeit der Wärmezufuhr aus der Flamme gleich der Wärmecapacität des Elementes, multiplicirt mit der Summe der wirklichen Erhitzungsgeschwindigkeit und der Abkühlungsgeschwindigkeit, welche bei der momentanen Temperatur der Wärmeverlust des Elementes durch Ableitung und Ausstrahlung für sich allein hervorrufen würde. Erhitzungs- und Abkühlungsgeschwindigkeit werden für alle Temperaturen bis zur Einstellungstemperatur experimentell bestimmt. Dann ist ihre Summe, die Geschwindigkeit der Wärmezufuhr als Function der Temperatur des Elementes in diesem Bereich bekannt. Wir bestimmen nun durch graphische Extrapolation die Temperatur des Elementes für die der Wärmefluss aus der Flamme zum Element gleich Null sein würde. Dies ist die Flammentemperatur.

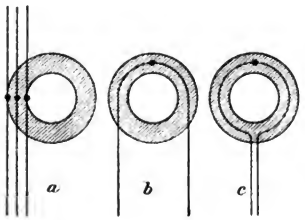


Fig. 1.

Die Bestimmung der Abkühlungsgeschwindigkeit geschah in Luft. Hierbei war ausser den Wärmeverlusten, welche das Element in der Flamme erleidet, noch derjenige durch Convectionsströme vorhanden. Der Umstand, dass letzterer nicht genügend genau bestimmt werden konnte, ist der Hauptgrund für die Unsicherheit des Resultates.

1) Näheres vgl. Dissertation.

Digitized by Google

§ 4. Methode der electrischen Erhitzung.

Auch die zweite Methode von Nernst beruht auf der Beobachtung des Wärmestromes. Das Element wird in der Flamme elektrisch erhitzt. Dabei ist der Wärmestrom vom Element zur Umgebung nach der Einstellung gleich der Summe der elektrisch zugeführten Wärme und der aus der Flamme zugeführten Wärme. Letztere ist gleich Null, d. h. die Einstellungstemperatur ist gleich der Flammentemperatur, wenn die Wärmemenge, die aus dem Element austritt, gleich der zugeführten elektrischen Wärme ist. Wir werden also die Wirkung der künstlichen Erwärmung für sich allein ohne Flamme untersuchen, natürlich unter solchen Umständen, dass für jede Temperatur der Löthstelle die Wärmeverluste bei dieser Untersuchung dieselben sind, die sie in der Flamme sein würden. Diese Bedingung ist mit geringen Abweichungen [1]) erfüllt bei der Erhitzung des Elementes im Vacuum. Die Temperatur der Löthstelle, für die in der Flamme und im Vacuum die künstliche Wärmezufuhr dieselbe ist, ist diejenige, bei der letztere den ganzen Wärmeverlust deckt, bei der also der Löthstelle von der Flamme weder Wärme zugeführt noch entzogen wird, d. h. die Temperatur der Flamme.

§ 5. Schaltung.

Es handelt sich also darum, die elektromotorische Kraft des Thermoelementes zu messen, während gleichzeitig ein Strom von einer im Vergleich zum Thermoelement sehr starken Stromquelle dasselbe durchfliesst. Nun ist es naheliegend, wofern nicht besondere Gründe dagegen sprechen, zunächst Gleichstrom zu gebrauchen. Indessen schien hierbei ausser dem Nachtheil der Messung zweier Grössen so verschiedener Ordnung nebeneinander auch die genaue Kenntniss der Widerstände, sonderlich des erhitzten Elementes in der Flamme und das Auftreten neuer Thermokräfte starke Schwierigkeiten zu bereiten.

1) Vgl. Dissertation.

Digitized by Google

Es schien daher sicherer, die zu messende Kraft des Thermoelementes und die der Stromquelle, welche den Erhitzungsstrom liefert, voneinander zu trennen durch Anwendung von Wechselstrom. (Vgl. Fig. 2.) T ist die stromliefernde Secundärspule eines Transformators. Das Thermoelement ist in der Figur durch die Linie a_1, b_1, E, b_2, a_2 dargestellt. Die gestrichelte Linie bezeichnet die Wandung des Vacuumgefässes. Der zur Erhitzung der Löthstelle bestimmte Wechselstrom wird an den Punkten b_1 b_2 zugeleitet. Der von der elektromotorischen Kraft des Thermoelementes hervorgerufene Gleichstrom hat zunächst zwei Wege offen, den Transformatorzweig und den Galvanometerzweig. Der Widerstand des ersteren ist 1,92 Ω kalt, der des letzteren über 400 Ω, der der Strecke $b_1 E b_2$ kalt 0,261 Ω, unter Annahme der Proportionalität mit der absoluten Temperatur am Ende des Messbereichs der Temperaturen gegen $1^2/_3$ Ω. Bei hoher Temperatur würde die Thermokraft daher in der Strecke $b_1 E b_2$ einen Spannungsverlust von etwa der Hälfte erleiden, der besonders wegen der Unsicherheit des Elementwiderstandes in der Flamme schwierig genau zu bestimmen wäre. Die Erhöhung des Widerstandes im Transformatorzweig erhöht den Kraftverbrauch bald zu stark. Es ist daher wünschenswerth, den Transformatorzweig für Gleichstrom ganz unpassirbar zu machen. Noch ein anderer Punkt ist es, der dies ebenfalls nöthig erscheinen lässt. Wir müssen an den Eintrittsstellen des Wechselstromes in das Thermoelement Thermokräfte be-

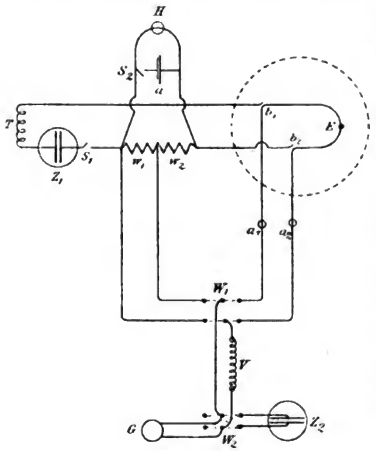


Fig. 2.

Digitized by Google

kommen. Dieselben liegen, da die Drähte seitlich an das Element herangeführt sind, im Transformatorzweige. Ausser an diesen Stellen bekommen wir noch an allen anderen Verbindungsstellen des Wechselstromzweiges, wenn wir sie nicht auf gleicher Temperatur halten, Thermokräfte, welche um so mehr ins Gewicht fallen, als die Kraft unseres Elementes keine bedeutende ist, nämlich ungefähr 1×10^{-3} Volt auf 100° C. Alle diese Kräfte werden schadlos gemacht, wenn der Wechselstromzweig an einer Stelle für Gleichstrom unpassirbar gemacht wird. Nun bietet sich der Condensator als bequemes Instrument hierfür, müsste aber für unsere Ströme bedeutende Dimensionen haben. Als einfacheres Substitut für den Condensator wurde daher auf den Vorschlag des Hrn. Professor Nernst eine electrolytische Zelle Z_1 mit gleichen Electroden benutzt. Um zu prüfen, ob der Zweck, den Gleichstrom ganz aus dem Wechselstromzweig auszuschliessen, erreicht ist, legen wir an zwei Punkte desselben, zwischen denen keine Thermokraft vorhanden sein kann, die Enden des Widerstandes $w_1 = 0{,}65\ \Omega$ ein Gleichstromvoltmeter und zwar dasselbe, dessen wir uns zur Messung der Kraft des Thermoelementes bedienen. Die Wippe W_1 besorgt die Umschaltung. In der That zeigte sich die Zelle, welche aus Nickelplatten in Kalilauge bestand, nicht ganz zuverlässig und constant.[1]) Schliesslich haben wir noch eine Vorrichtung zur Messung oder Identificirung der Stromstärke im Wechselstromzweige anzubringen. Wir benutzen als Messinstrument ein Hitzdrahtvoltmeter H, welches wir an die Enden eines praktisch reactanzfreien Theiles des Wechselstromzweiges legen. Da derselbe bei Messungen im Vacuum und in der Flamme gleichen Widerstand bei gleicher Löthstellentemperatur haben muss, so können wir den erhitzten Theil des Elementes nicht benutzen. Wir müssen also zu diesem Zwecke einen neuen Widerstand einschalten, w_1 und w_2; die Grösse von $w_1 + w_2$ ist 1,3 Ω. Das Hitzdrahtinstrument war dauernd angeschlossen, und wurde wegen der starken Veränderlichkeit seiner Constanten unter diesen Umständen unmittelbar nach jeder Ablesung mit dem Accumulator A geaicht; die Ausschläge desselben schwankten zwischen 25 und 57 mm.

1) Vgl. Dissertation.

Digitized by Google

Wir wollen nun, nachdem wir gesehen haben, wie der Zweig beschaffen sein muss, aus dem das Element den Erhitzungsstrom bezieht, uns zum Messzweig wenden, zur Verbindung des Thermoelementes mit dem Galvanometer G. Hatten wir vorhin die Aufgabe, aus einem Stromzweig den Gleichstrom auszuschliessen, so liegt hier offenbar die Aufgabe vor, das für sehr schwache elektromotorische Kräfte gebaute Galvanometer vor dem Wechselstrom zu schützen. (Bei hohen Temperaturen ist die Wechselstromspannung in $a_1\ a_2$ das 300fache der Gleichstromspannung.) Das Vorlegen von Selbstinduction V allein hatte nicht so guten Erfolg, wie wünschenswerth. Ich verwandte deshalb eine Zelle Z_2, von gleicher Art wie Z_1 dazu, das Galvanometer für Wechselstrom kurz zu schliessen, sodass nun, da der Wechselstromwiderstand der Parallelschaltung von Z_2 und G klein gegen den von V und also auch die Spannung an G und Z klein gegen die an V ist, nur ein geringer Bruchtheil der Wechselstromspannung in $a_1\ a_2$, welche ja die geometrische Summe der Spannungen an Z_2 und an V ist, am Galvanometer zur Geltung kommt. Der Ohm'sche Widerstand von V ist gleichwohl gering gehalten, um die Empfindlichkeit der Gleichstrommessung nicht zu stark zu reduciren und zwar beträgt er 50 Ω, etwa $^1/_7$ des Galvanometerwiderstandes. Die Zelle Z_2 kommt für den Gleichstrom nicht in Betracht. Die Thermokräfte an den Verrbindungsstellen des Messzweiges wurden durch Verwendung von Quecksilbercontacten und Paraffinbädern zu unmerklicher Grösse herabgedrückt.

§ 6. Messungen nach der Methode der electrischen Erhitzung.

Wir wenden uns nun zu den Messungen. Mehrere Messungen, welche im Vacuum ausgeführt wurden, gaben verschiedene Resultate, und es zeigte sich bald, dass die Ursache darin zu suchen sei, dass die Leitung in verdünnter Luft selbst bei hoher Temperatur der Wirkung der Strahlung gegenüber nicht zu vernachlässigen ist. Indess glaubte ich, dass durch weitere Verdünnung eine genügende Verminderung der Luftleitung zu erreichen sei. Es wurde zur Controle der Verdünnung mittels Kundt'scher Glasfeder ein Volumenometer an das Vacuumgefäss angeschlossen. Das Volumenometer giebt den Total-

Digitized by Google

druck der im Vacuum vorhandenen Gase, mit Ausnahme des Quecksilberdampfes. Für diesen, dessen Druck bei Zimmertemperatur nach H. Hertz[1]) ungefähr 0,0013 mm ist, wurde, nachdem schon die Schwankungen der Zimmertemperatur, also Dichteänderungen des Quecksilberdampfes sich belanglos für die Wärmeleitung gezeigt haben, am Schlusse der Messung besonders constatirt, dass er auf die Wärmeleitung, wenigstens auf die in verdünntem Wasserstoff, ohne merklichen Einfluss ist. Folgende Tabelle I zeigt für annähernd gleiche Temperaturen die Ausschläge des Hitzdrahtvoltmeters H, welche auf eine Constante $C = 0{,}800$ umgerechnet sind. p ist der Druck des Gases im Vacuum, G die Galvanometerspannung in 10^{-5} Volt.

Tabelle I.

p mm	G	H mm	p mm	G	H mm	p mm	G	H mm
17	793	144,4	0,068	826	49,1	0,0064	788	34,1!
5	773	117,6	0,050	800	43,8	0,0053	778	33,8!
	832	127,8		807	44,2	bis 0,0031	795	38,8
2	821	107,0		772	37,2	0,0048	804	39,8
1,1	810	96,9	0,025	785	38,9	0,0012	787	38,1
0,6?	814	81,9		791	40,1	bis 0,0061	803	39,8
0,147	799	52,0	0,0125	839	49,0		817	40,6
0,068	766	42,3	0,0063 bis 0,0068	782	36,4?		822	41,3
	791	44,9		797	38,4	bis 0,0004	792	37,7
	797	46,0		812	40,2	0,0041	883	45,3
	803	46,2		820	41,3			

Es sind stets nur solche Werthe verwandt worden, bei denen zwei aufeinander folgende Hitzdrahtvoltmeter-, wie Galvanometerausschläge, und ebenso Aichungen des Hitzdrahtvoltmeters mit dem Accumulator nur geringe Differenzen, bei den definitiven Messungen nicht mehr als wenige pro mille, zeigten. Grössere Abweichungen bei den Aichungen sind nur dann gestattet, wenn die Aenderungen sehr regelmässig waren. Bei Inconstanz der Ausschläge zeigten die Bestimmungen erhebliche Fehler. Die Constanz der Galvanometerangaben liess oft zu wünschen übrig. Der Stromverbrauch nimmt mit der Verdünnung stetig ab; bei den Werthen des Druckes von 0,007

1) Hertz, Wied. Ann. **17**, p. 193. 1882.

Digitized by Google

abwärts ist eine Abnahme von H nicht mehr zu constatiren. Doch ist das Messbereich unterhalb dieses Druckes zu klein, um daraus zu schliessen, dass eine weitere Abnahme des Stromverbrauchs bei abeehmendem Druck nicht mehr stattfindet. Zwei Werthe, mit ! bezeichnet, sind relativ niedriger als alle übrigen Werthe der Reihe, und ich will bemerken, dass sie die einzigen sind, die genommen wurden, nachdem das Element vor den Messungen mehrmals stark ausgeglüht war.

Es wurde nun eine Reihe von Messungen in Wasserstoff gemacht. Derselbe wurde mehrmals ausgepumpt und frisch eingelassen, um seiner Reinheit sicher zu sein.

Tabelle II.

p mm	G	H mm	p mm	G	H mm	p mm	G	H mm
2,7	725	139,8	0,041 bis 0,048	779	36,1	0,0043 bis 0,0045	790	31,9
	742	141,6		783	36,5		800	34,4
	775	145,8		841	43,6?		802	34.2
	800	159,0						
0,8?	707	76,3	0,0104	761	29,6	0,0030 bis 0,0033	778	30,7
	729	77,2		766	31,7		790	32,0
	764	78,4		820	36,8		820	35,4
	822	86,0		821	36,6			
0,055	779	36,5	0,0045 bis 0,0051	773	29,6	0,0007 bis 0,0012	796	33,4
	817	43,2		775	30,2		826	37,9
	842	46,2		836	37,3		826	37,9
				836	37,6			

Die Werthe vom Drucke 0,01 abwärts, liegen in der graphischen Darstellung der Tab. II in Fig. 3 ziemlich nahe einer Geraden. Die maximale Abweichung der Ordinate bleibt wenigstens unter 3 Proc., die der Abscisse unter 1 Proc.

Zum Vergleich sind drei Punkte der Curve für den Druck 0,055 mm beigezeichnet. Die Differenz ist sehr stark gegen die Differenzen der anderen Zahlen unter sich. Der Vergleich der Messungen in Luft und Wasserstoff ergiebt, dass bei grösseren Drucken die Wärmeleitung des Wasserstoffs etwas grösser ist als die der Luft, bei etwa 1 mm sind beide gleich, bei geringerem Drucke leitet Wasserstoff bedeutend weniger. Diese Beobachtungen entsprechen durchaus der Thatsache, dass bei normalem Druck Wasserstoff bedeutend besser als Luft

Digitized by Google

leitet, dass andererseits der von Smoluchowski [1]) bei verdünnten Gasen gefundene Temperatursprung zwischen Gas und festem Körper in grösseren Verdünnungen bei Wasserstoff grösser ist als bei Luft. Eine Näherungsrechnung für die Wärmeleitung und -strahlung in unserem Gefäss bei normalem Druck und eine Betrachtung der Smoluchowski'schen Zahlen lässt vermuthen, dass Wasserstoff unterhalb 0,01 mm Druck bei 800° wenig Wärmeleitung mehr zeigt und es kann angenommen werden,

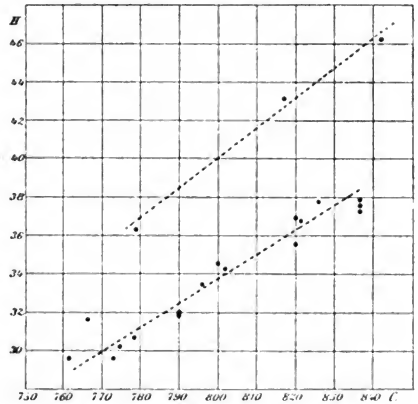


Fig. 3.

dass der Einfluss der Wärmeleitung bei höheren Temperaturen immer mehr verschwindet; es wurden daher in diesem Druckgebiet die Messungen in Wasserstoff ausgeführt, die theoretisch ein Vacuum erforderten (vgl. Tab. III).

In dieser Tabelle sind nur sichere Werthe angeführt. VII enthielt z. B. neun Werthe mehr, die aber an sich unsicher und daher fortgelassen sind, obgleich fünf von ihnen in die Reihe der übrigen passten. Es ist in der Tabelle eine weitere Columne eingeführt: dp, welche in abgerundeten Procenten die Zunahme des Druckes gegen seine Anfangsgrösse angiebt. Die einzelnen Messreihen, welche ohne Neufüllung des Vacuums ausgeführt

1) Smoluchowski, Wied. Ann. **64**. p. 101. 1898.

Digitized by Google

Tabelle III.

G	H mm	$p\ 10^{-4}$ mm	dp	G	H mm	$p\ 10^{-4}$ mm	dp
		I.		1195	99,4	46 bis 49	10
377	5,9	27	0	1296	128,2	59 bis 62	40
604	14,2	27	0	1453	181,5	70 bis 82	90
773	28,5	27	0			V.	
979	64,4	28 bis 34	30	983	59,1	21	0
1223	124,4	40 bis 59	120	1284	127,2	28 bis 29	40
1477	190,6	80 bis 159	590	1473	190,9	29 bis 79	280
		II.				VI.	
700	24,0	48	0	913	48,8	11 bis 12	30
901	47,2	47 bis 43	10	1111	87,6	12 bis 15	60
1069	74,7	68 bis 86	80	1317	150,7	20 bis 24	160
		III.				VII.	
658	19,8	69	0	1092	78,7	7	0
928	52,2	68	0	1296	131,6	7 bis 14	0
1099	77,7	77	10	814	33,4	14	100
		IV.		1020	67,1	14 bis 15	110
542	12,1	44	0	1165	95,1	15 bis 17	140
892	46,4	43	0	915	50,3	18	160
979	58,4	43 bis 46	0				

wurden, sind mit römischen Ziffern bezeichnet. In Fig. 4 sind die Resultate graphisch dargestellt. Die Resultate der zweiten Messreihe unterschieden sich für höhere Temperaturen wesentlich von denen der ersteren, and zwar in dem Sinne, dass bei höheren Temperaturen die Wärmeverluste geringer sind. Da während der Messung aus dem Draht und von der Glaswand sich starke Mengen Gas infolge der Erwärmung ablösen, so glaubte ich die Resultate in I. der Loslösung von Luft- und Wassertheilchen an den Wänden zuschreiben zu sollen. Da ich nicht den ganzen Apparat hoch erhitzen konnte, um die Wände gründlich zu reinigen, ehe ich Wasserstoff einliess, so beschloss ich folgendes Verfahren anzuwenden: Ich liess Wasserstoff unter 1 bis 2 cm Druck ein und erhitzte das Element ein paar Minuten elektrisch. Die Wärmeleitung ist hierbei so stark, dass das Vacuumgefäss handwarm wird. Die Absicht war, dass sich hierbei Gas von den Wänden loslösen, und vom Wasserstoff, der unter viel grösserem Drucke vorhanden war, ersetzt werden

Digitized by Google

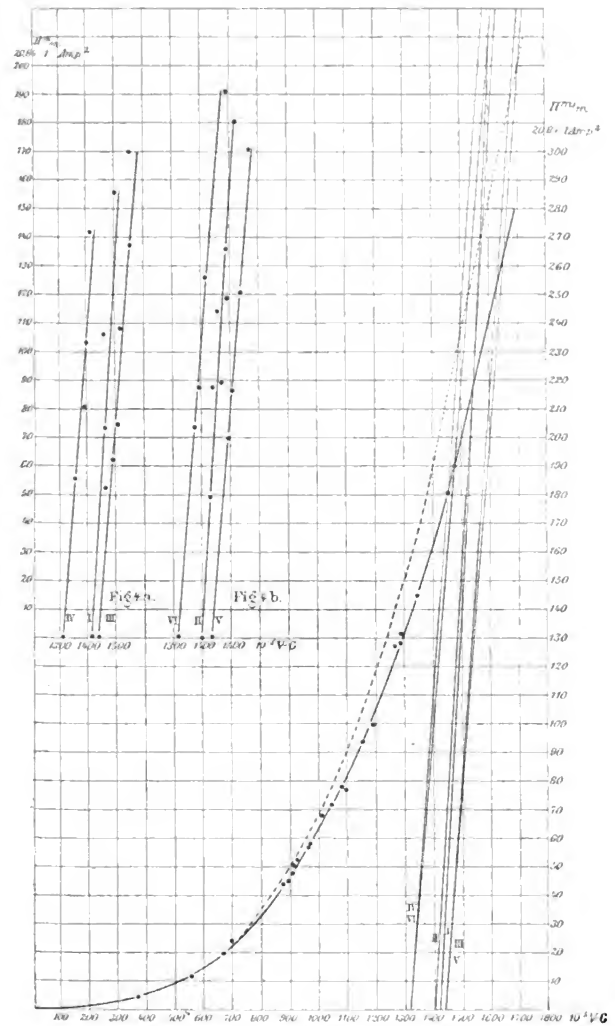


Fig. 4.

Digitized by Google

sollte. Dies wurde vor Beginn jeder Messung mehrmals wiederholt, am Schlusse wurde noch einmal ohne Erwärmung gefüllt und ausgepumpt. Die Temperatur des Elementes betrug hierbei 600—800°, stellenweise auch kurze Zeit 1200°. Die Reihen II bis V gaben darnach, besonders bei höheren Temperaturen, gut übereinstimmende Resultate. Zwischen V und VI war wieder Luft im Apparat gewesen. VI zeigt wieder bedeutende Abweichungen, obwohl zu grösserer Vorsicht jetzt gereinigter Wasserstoff verwandt wurde. Nach nochmaliger Behandlung mit Wärme bekam ich in VII wieder Resultate, die mit den früheren übereinstimmten. Von den so gewonnenen Resultaten der Reihen II bis V und VII wurde angenommen, dass sie ebenso seien, wie sie in reinem Vacuum gewesen sein würden.

Es wurden nun, nachdem die Messungen im Vacuum eine befriedigende Constanz zeigten, Messungen in der Flamme vorgenommen, wobei die Wärmeleitung durch die Anordnung des Elementes nach Fig. 1*c* eliminirt war. Um die Flamme ruhig halten und doch leicht am Thermoelement manipuliren zu können, welches sich in der angegebenen Lage in der Hitze stets verzieht, wurde ein äusserer Schornstein um die untere Flammenhälfte und den Brenner verwandt, dessen oberer Rand nahezu bis zur Höhe der Lage des Thermoelementes reichte. Derselbe hatte 38 mm Durchmesser und 110 mm Länge. Erschwerend wirkt der Umstand, dass das Galvanometer zuletzt langsam steigt; denn es nähert sich die Temperatur der Löthstelle der Gleichgewichtstemperatur um so langsamer, je kleiner die Differenz von Löthstellen- und Flammentemperatur wird. Luft- und Gaszufuhr wurden selbstverständlich gleichmässig gehalten.

Die Messungen wurden an einem Brenner von 18 mm Schornsteinbreite gemacht. Die Höhe der Spitze des dunkeln Kegels über der Basis ist unter *sp* in Millimetern angegeben, *h* ist die Höhe der Löthstelle, *sch* die des Schornsteinrandes über der Basis, *d* der Durchmesser des Kreises gleicher Temperatur, in dem die Löthstelle liegt. Die Ausschläge des Hitzdrahtvoltmeters sind wie oben auf constante Empfindlichkeit umgerechnet.

Digitized by Google

Tabelle IV.

1. $sp = 50$, $h = 38$ bis 43, $d = 18{,}5$, $sch = 32$.

	10^{-5} Volt G_0	G	H mm	G_0
1.	1422	1459	106,0	1420
2.	—	1459	53,4	1416
3.	1419	1462	73,3	1418
4.	—	1471	122,8	1410
5.	1418	1491	154,5	1413

2. $sp = 60$, $h = 41$ bis 45, $d = 18{,}7$, $sch = 32$.

	10^{-5} Volt G_0	G	H mm	G_0
1.	1406	1440	49,1	—
2.	1404	1450	87,2	—
3.	1403	1469	115,4	—
4.	1400	1480	134,7	1395
5.	1401	1509	130,0	1389
6.	1402	1486	119,0	1398
7.	1403	1469	89,3	1400

3. $sp = 90$, $h = 15$ bis 18, $d = 18{,}7$, $sch = 10$.

	10^{-5} Volt G_0	G	H mm	G_0
1.	1439	1490	62,8	1437
2.	1435	1511	108,0	1437
3.	1433	1533	170,4	1430
4.	1434	1530	136,6	1429
5.	1433	1496	74,4	1431

4. $sp = 90$, $h = 54$ bis 58, $d = 14$, $sch = 41$.

Auf etwa ein Viertel des Abstandes vom inneren zum äusseren Kegel.

	10^{-5} Volt G_0	G	H mm	G_0
1.	1312	1389	101,6	1311
2.	1316	1410	141,7	1320
3.	1316	1378	80,9	1303
4.	1309	1353	56,7	1305

5. $sp = 70$ $h = 26$ bis 29, $d = 18{,}5$, $sch = 12$.

	10^{-5} Volt G_0	G	H mm	G_0
1.	1437	1496	70,0	1437
2.	1444	1542	120,4	1449
3.	1437	1570	170,8	1443
4.	1444	1518	86,3	1445

6. $sp = 70$, $h = 54$ bis 56, $d = 13{,}7$, $sch = 45$.

	10^{-5} Volt G_0	G	H mm	G_0
1.	1317	1377	72,4	1310
2.	1320	1416	124,5	1318
3.	1315	1461	190,8	1316
4.	1317	1390	85,7	1310

Die Flamme wurde nach jeder Messung ausgedreht, um die Lage des Elementes zu controliren und corrigiren. Der Regulirhahn der Gaszufuhr blieb dabei unverändert. Die Einstellung des Elementes ohne Strom G_0, wurde bei den letzten Messungen immer vor und nach jeder Messung abgelesen. Sie erwies sich als theilweise überraschend constant, angesichts der grossen Temperaturdifferenz (ca. 400°) zwischen Innen- und Aussenkegel. Die graphische Darstellung der Resultate giebt Figg. 4a und 4b unter Reduction der einzelnen Reihen auf eine gemeinsame Einstellungstemperatur. Man sieht, dass angenähert die einzelnen Messreihen durch Gerade dargestellt werden

Digitized by Google

können. Der Neigungswinkel α derselben gegen die Axe der Galvanometerspannungen nimmt stetig ab:

Messreihe	1	2	3	4	5	6
cotg. α =	0,055,	0,065,	0,075,		0,080,	0,085

Im äusseren Flammenkegel waren Messungen nicht möglich wegen der Inconstanz desselben. Der höchste Ausschlag ohne Strom war für $sp = 95$, $h = 18$, $d = 25$, $sch = 12$, $G_0 = 15{,}50.10^{-5}$ Volt.

Eine Bemerkung sei noch an das Bild, welches die Zusammenstellung der Vacuumcurve mit den Flammencurven in Fig. 4 bietet, geknüpft. Die Differenz der Ordinaten beider Curven für gleiche Abscisse giebt, in Amp.^{2} gemessen, mit dem elektrischen Widerstand des Elementes multiplicirt die Energiezufuhr aus der Flamme für die durch die Abscisse gegebene Temperatur. Aus den Messungen nach der Methode der Erhitzungsgeschwindigkeit bekommen wir dieselbe Energiezufuhr für Temperaturen der Löthstelle unterhalb der Einstellungstemperatur, die wir hier für jede Temperatur oberhalb derselben, die das Element vertragen kann, erhalten können. Beide Messungen vereint geben also ein Gesetz der Wärmeübertragung in der Flamme, wobei praktisch vielleicht noch die Messung der Thermokraft durch die Widerstandsmessung eines homogenen Drahtes zu ersetzen wäre.

Es wurde nun zur Controle die Vacuumcurve noch einmal aufgenommen (vgl. die gestrichelte Curve, Fig. 4). Die neue Curve weicht von der alten nicht unerheblich ab, merkwürdigerweise in entgegengesetztem Sinne, als Widerstandsänderung oder Aenderung der thermoelektrischen Eigenschaften des Elementes in der Flamme hätten erwarten lassen. Vermuthlich beruht diese Abweichung auf Wärmeleitung von Dämpfen, die infolge Beschädigung des Apparates in denselben eingetreten waren.[1])

Die beiden Curven geben übrigens nicht sehr verschiedene Resultate. Nimmt man sie als Vacuumcurven an, so kommt man mit Vernachlässigung der discutirten Fehler zur Bestimmung der Flammentemperaturen, wenn man die Vacuum-

1) Vgl. Dissertation.

Digitized by Google

und Flammencurven bis zum Schnittpunkt verlängert. Wir können dies für die Vacuumcurve ruhig graphisch nach Schätzung thun. Man sieht, dass die hierdurch möglicherweise entstehenden Fehler die gesuchte Abscisse des Schnittpunktes weniger ändern, als dies durch die Unsicherheit, welche den Flammencurven anhaftet, geschieht. Aus den Abscissen berechnen wir die Spannung in $b_1 b_2$. In folgender Tabelle V giebt G_0 diese Spannung für die Einstellung, G_1 die für den Schnitt der Flammencurve mit der ersten Vacuumcurve, G_2 für den mit der zweiten. t_0, t_1 und t_2 sind die hierfür berechneten Temperaturen, die Temperatur von den Punkten $a_1 a_2$ zu 0^0 gesetzt. Diese Umrechnung ist nach einer Formel gemacht, welche die Resultate der vom Fabrikanten Hrn. W. C. Heräus gelieferten Aichungstabelle mit unregelmässigen Abweichungen durchschnittlich auf 2.10^{-5} Volt wiedergiebt. Die Aichung geschah ebenso wie bei den Waggener'schen Untersuchungen durch Vergleich mit einem im Luftthermometer geaichten Normalelement[1]); die Vergleichsmethode ist von dem in dieser Abhandlung besprochenen Fehler frei. Diese Art der Aichung scheint mir vor der nach Schmelzpunkten einen wesentlichen Vorzug zu haben. — Die erste Columne giebt die Nummer der Flammencurve.

Tabelle V.

	G_0	G_1	G_2	t_0	t_1	t_2	t
1.	1420	1541	1566	1462	1563	1584	1596
2.	1400	1541	1574	1446	1563	1591	1600
3.	1440	1633	1674	1479	1639	1673	1679
4.	1315	1449	1485	1372	1487	1518	1526
5.	1440	1653	1699	1479	1655	1692	1697
6.	1315	1474	1520	1372	1510	1546	1551
Max.	1550	1805	1880	1571	1776	1836	1830

Wenn wir voraussetzen, dass der Neigungswinkel der Flammencurve für die Maximaltemperatur ein Mittel aus denen der Reihen 4 und 5 wäre, zwischen denen die Maximaltemperatur gemessen wurde, also $\operatorname{ctg} \alpha = 0{,}0775$, so ergiebt

1) Holborn und Wien, Wied. Ann. **47.** p. 107. 1892.

Digitized by Google

eine Berechnung der Schnittpunkte dieser Geraden mit den Verlängerungen der Vacuumcurven, als welche wir die Geraden $G = 1025 + 2{,}37\,H$ und $G = 980 + 2{,}22\,H$ annehmen, die Abscissen $G_1 = 1805$, $G_2 = 1880$, aus denen die übrigen Zahlen folgen. Die Correctur für den Spannungsverlust in der Strecke $b_1 E b_2$ wollen wir mit $^1/_2$ Proc. und die für die Abweichung der Temperatur in $a_1 a_2$ von 0° mit 15° in der Tabelle anbringen, und zwar am Mittel von t_1 und t_2. Wir bekommen dann als endgültige Resultate die Zahlen der letzten Columne. Von diesen Zahlen sind die der Reihen 1, 2, 3 und 5, die Punkten von $\frac{1}{2}.18{,}7$ mm Abstand von der Flammenaxe zugehören, vergleichbar mit den Waggener'schen Messungen in der Mitte des Flammenmantels. Die Höhe des dunklen Kernes war bei letzterem 60 mm bei 1 cm Schornsteinbreite. Durch geradlinige Extrapolationen aus den Angaben seiner beiden dünnsten Elemente erhält man im x fachen der Kernhöhe:

$x =$	$^1/_6$	$^2/_6$	$^3/_6$	$^4/_6$	$^5/_6$	$^6/_6$
	1659°	1653°	1586°	1587°	—	1573°.

Ich erhalte aus den Reihen 3, 5, 2 und 1:

$x =$	$^1/_5$	$^2/_5$	$^3/_5$	$^4/_5$
	1679°	1697°	1600°	1596°.

Letztere Werthe sind durchgehends etwas höher, doch kann die Uebereinstimmung dieser Zahlenreihen befriedigend genannt werden. Ebenso stimmen die Maximaltemperaturen, etwas mehr als 1785° nach Waggener, etwa 1830° nach meiner Berechnung, einigermaassen zusammen. Fast genaue Uebereinstimmung würden wir erhalten, wenn wir die erste Vacuumcurve allein benutzten.

Resultate: Fassen wir zum Schluss *Inhalt und Ergebniss der Untersuchung* noch einmal kurz zusammen. Es sind zwei Methoden zur Messung von Flammentemperaturen beschrieben. Unsere geringe Kenntniss der Gesetze der Convectionsströme hinderte in unserem Falle die genaue Ausführung der einen Methode. Nach der anderen sind mehrere Messungen ausgeführt. Für eine Reihe von Punkten im Flammeninnern ist die Temperatur annähernd in Uebereinstimmung mit den Waggener'schen Messungen festgestellt; für die Maximaltemperatur wird diese

Digitized by Google

Uebereinstimmung noch gestützt durch eine thermochemische Berechnung, die ein mittleres Resultat von 1820° ergiebt. Der Verlauf der Untersuchung brachte eine Reihe von Experimenten über Wärmeleitung sehr verdünnter Gase, deren Ergebnisse ihrem Grundzuge nach mit den Smoluchowski'schen Untersuchungen über diesen Gegenstand im Einklang sind. Wir haben endlich gesehen, dass unsere beiden Methoden nicht nur zur Temperaturbestimmung, sondern auch zur Bestimmung der Gesetze von Convectionsströmen in heissen Räumen innerhalb weiter Temperaturgrenzen zu verwenden sind.

(Eingegangen 12. October 1898.)

Digitized by Google

11. *Untersuchung von Grenzflächenspannungen mit der Cohäsionswaage; von Agnes Pockels.*

Die capillare Spannung an der Grenzfläche zwischen zwei tropfbaren Flüssigkeiten, welche ich im Gegensatz zu der *Oberflächenspannung* von Luft begrenzter Flüssigkeiten kurz als *Grenzflächenspannung* bezeichnen will, ist, so viel ich weiss, bisher nur durch Beobachtung von Steighöhen in Capillarröhren und durch Messungen an Tropfen und Blasen bestimmt worden.

Um dieselbe mit der Waage zu bestimmen, kann man, falls die eine Flüssigkeit Wasser ist, ein zweifaches Verfahren einschlagen. Entweder man misst sie direct, in derselben Weise, wie sonst die Oberflächenspannung, d. h. durch Eintauchen des Adhäsionsringes in eine Wasseroberfläche, die statt von Luft, von einer anderen Flüssigkeit bedeckt ist, oder man misst sie indirect, indem man auf einer anomalen[1]) Wasseroberfläche sich eine andere Flüssigkeit ausbreiten lässt, wodurch die Spannung der umgebenden Wasseroberfläche sinkt und bei einem bestimmten Werthe (α_1') der letzteren die Ausbreitung aufhört. Diesen Werth, die Gleichgewichtsspannung[2]), bestimmt man nun mit der Cohäsionswaage und erhält aus ihr die Grenzflächenspannung α_{12} durch Subtraction der Oberflächenspannung α_2 der oberen Flüssigkeit, vorausgesetzt natürlich, dass diese flach genug ausgebreitet ist, um den Winkel zwischen Oberfläche und Grenzfläche vernachlässigen zu können; denn in diesem Falle ist

$$\alpha_1' = \alpha_2 + \alpha_{12}.$$

1) „Anomal" nenne ich eine Wasseroberfläche, deren Capillarconstante durch Spuren von in Wasser unlöslichen Substanzen erniedrigt ist und mit der Grösse der Oberfläche variirt, „normal", wenn die Verunreinigung so gering ist, dass die Oberflächenspannung ihren Maximalwerth hat und beim Ausdehnen und Verkleinern der Oberfläche constant bleibt. (Vgl. Nature **43**. p. 437. 1891.)

2) A. Pockels, Nature **50**. p. 223. 1894.

Digitized by Google

Obgleich diese beiden Methoden gegenüber anderen den Nachtheil haben, dass sie nur in einer beschränkten Anzahl von Fällen anwendbar sind, so führen sie doch zu einigen ganz interessanten Ergebnissen, besonders in Bezug auf den anomalen Zustand der Grenzfläche von Wasser gegen andere Flüssigkeiten.

I. Directe Bestimmung.

Der zu den Versuchen benutzte cylindrische Adhäsionsring bestand aus Messing, hatte eine Höhe von 8 mm, einen äusseren Umfang von 77,5 mm und inneren Umfang von 74,5 mm. Befestigt war derselbe zunächst an drei dünnen, 50 mm langen Eisendrähten, die mittels eines Fadens am kürzeren Arme einer ungleicharmigen Waage aufgehängt waren, deren Laufgewicht mit Hülfe eines umgebogenen Drahtes leicht und rasch verschoben werden konnte. Eine Wägung durch Auflegen von Gewichtstücken wäre hier gänzlich unzulässig gewesen, weil, wie sich im Folgenden zeigen wird, die Messungen mit grosser Geschwindigkeit ausgeführt werden mussten. Der untere Rand des Ringes war eben abgeschliffen und bei der Aufhängung möglichst genau horizontal gestellt.

Eine Grundbedingung für die Anwendbarkeit eines Adhäsionsringes ist die vollkommene Benetzbarkeit desselben durch die untere Flüssigkeit. So kann z. B. die Grenzfläche Alkohol—Oel nicht mit der Waage untersucht werden, weil der oben stehende Alkohol das Oel vom Metall verdrängt. Die Benetzbarkeit des Messingringes durch Wasser wurde in den meisten Fällen durch Erhitzen desselben in der Flamme einer Spirituslampe erreicht (Rothgluth war nicht einmal erforderlich), wodurch die Metalloberfläche zwar allmählich oxydirt, aber von denjenigen Substanzen gereinigt wird, welche gerade den Randwinkel stark beeinflussen. Bei der Grenzfläche Wasser—Olivenöl genügte diese Behandlung nicht, um den Randwinkel gleich Null zu machen, wohl aber führte es zum Ziele, wenn der Ring ausserdem kräftig mit nassem Sand abgerieben und danach mit reinem Wasser übergossen wurde. Er blieb dann unter Oel vollständig mit Wasser benetzt. Die Grenzfläche Wasser—Terpentinöl dagegen bildete auch nach Anwendung dieses Verfahrens immer einen deutlichen Randwinkel mit der

Digitized by Google

Oberfläche des Ringes, sodass auf eine Untersuchung derselben verzichtet werden musste.

Bei der Messung von Oberflächenspannungen wurde die Waage stets für den mit der betreffenden Flüssigkeit benetzten Ring äquilibrirt, bei der Messung von Grenzflächenspannungen für mit Wasser benetzten, in der oberen Flüssigkeit schwebenden Ring, wodurch der Auftrieb des Ringes, das Gewicht des benetzenden Wassers und die niederziehende Capillarwirkung der Oberfläche auf die durch sie hindurchgehenden Aufhängedrähte zugleich eliminirt wurden. Der Gewichtsunterschied zwischen benetztem und unbenetztem Ring innerhalb einer anderen Flüssigkeit war übrigens nur sehr gering, ebenso die Aenderung des Auftriebs der Aufhängedrähte bei einer kleinen Aenderung der Höhe der oberen Flüssigkeit über dem Ringe.

Die Beobachtung selbst geschah bei freien Oberflächen in folgender Weise. Das Laufgewicht wurde nahe der Drehaxe aufgelegt, und der Waagebalken in horizontaler Stellung durch eine Vorrichtung arretirt, die nur nach der Ringseite hin einen Ausschlag erlaubte. Dann wurde die Waage langsam herabgelassen, bis der Ring die zu untersuchende Oberfläche mit seinem unteren Rande gerade berührte und infolge dessen eintauchte, und es wurde nach entfernter Arretirung durch Verschieben des Laufgewichtes der Ring wieder soweit herausgehoben, dass die Zunge der Waage wieder auf demselben Striche der Kreistheilung stand, wie bei der ersten Berührung, der untere Rand des Ringes sich also wieder in der Niveauhöhe befand. Bei der Untersuchung von Grenzflächen wurde der Ring zunächst mit der freien Wasseroberfläche in Berührung gebracht und dann ganz unter die Oberfläche getaucht, während rasch eine Schicht der zweiten Flüssigkeit von $1^1/_2$ bis 2 cm Höhe aufgegossen wurde, die dem Ringe genügenden Spielraum gewährte. Das weitere Verfahren war ebenso wie oben.

Das verschiebbare Gewicht multiplicirt mit dem Verhältniss der Armlängen und dividirt durch den doppelten Ringumfang (152 mm) giebt ohne weiteres die absolute Oberflächenbez. Grenzflächenspannung in Milligramm (Gewicht) pro Millimeter, unabhängig von Ringdicke und specifischen Gewichten. So ergab sich z. B. die Oberflächenspannung des Wassers bei

Digitized by Google

20° C. aus dem zum Heben des Ringes auf Niveauhöhe erforderlichen Gewichte berechnet gleich 7,63 mg/mm, während man aus dem zum Abreissen desselben Ringes erforderten Gewichte 7,91 berechnen würde.

Das zu den Versuchen verwendete Wasser war filtrirtes Flusswasser, dessen Oberfläche sich (im Vergleich mit derjenigen anderer Wasserproben) beim Stehen an der Luft sehr lange rein erhielt, woraus zu schliessen ist, dass die aus dem Innern des Wassers in die Oberfläche eindringende Verunreinigung nur sehr gering war.

Ein Anomalwerden der Grenzfläche aus dieser Ursache während der Dauer des Versuches war also ausgeschlossen. Um aber auch eine ursprüngliche Verunreinigung der Wasseroberfläche vor dem Aufgiessen der zweiten Flüssigkeit zu vermeiden, wurde das zu benutzende cylindrische Glasgefäss zunächst durch Ausreiben mit Sodalösung und Sand für Wasser benetzbar gemacht und gut ausgespült. Dann wurde es mit Wasser von der gewünschten Temperatur gefüllt, welches ich solange überlaufen liess, bis die Oberfläche sicher rein war. Wurde nun ein Theil des Wassers aus- und die andere Flüssigkeit aufgegossen, so blieb die Glaswand auch neben dieser in den meisten Fällen mit Wasser benetzt, sodass weder die ursprüngliche Wasseroberfläche noch die nachherige Grenzfläche von der Glaswand aus verunreinigt werden konnten, da sie diese nirgends trafen.

Das Wasser, sowie die übrigen Flüssigkeiten wurden stets auf die damalige Zimmertemperatur von 20° C. gebracht, bei welcher sämmtliche Beobachtungen ausgeführt wurden.

Die Flüssigkeiten, deren Grenzflächenspannung gegen Wasser untersucht wurde, waren: Benzol, Benzin, Aethyläther, reinstes amerikanisches Petroleum, harzhaltiges Petroleum, gewöhnliches und mit Alkohol gereinigtes Provenceröl. Das harzhaltige Petroleum wurde hergestellt, indem reines Petroleum im Verhältniss von 100 ccm auf 400 mg auf pulverisirten Mastix gegossen und nach etwa 12 St. wieder abfiltrirt wurde; das Olivenöl war bestes Speiseöl, und das gereinigte wurde wie früher[1]) dadurch hergestellt, dass das Oel mit der doppelten

1) A. Pockels, Nature **50**. p. 223. 1894.

Digitized by Google

Menge absoluten Alkohols durchgeschüttelt, letztere nach erfolgter Abklärung sorgfältig abgegossen, und diese Operation noch zweimal wiederholt wurde. Das Oel musste dann noch einige Tage in offenem Gefässe stehen, damit der in demselben gelöste Alkohol sich verflüchtigen konnte. Das auf diese Weise hergestellte Oel ist ziemlich fettsäurefrei und breitet sich auf Wasser nicht aus.

Was nun die Resultate dieser Untersuchungsmethode anbetrifft, so fällt zunächst auf, dass man die Grenzflächenspannung von Wasser gegenüber allen Flüssigkeiten um so kleiner erhält, je mehr Zeit seit der Entstehung der Grenzfläche verflossen ist, wie folgende Beispiele zeigen.

Grenzfläche von Wasser gegen	Gleich gemessen	Nach 10 Min.
Benzol	3,43 mg/mm	3,22 mg/mm
Benzin	4,92	4,69
Petroleum	4,92	4,55

Die Grenzflächenspannung Wasser—gereinigtes Oel sank schon in wenigen Minuten um 0,4, bei ungereinigtem Oel und verunreinigtem Petroleum noch schneller. Nur bei Wasser—Aether, wo α_{12} von vornherein sehr klein war, konnte ich keine weitere Abnahme bemerken.

Dieses bereits von Quincke[1]) constatirte Sinken von α_{12} mit der Zeit ist ganz analog dem Sinken der Oberflächenspannung reinen Wassers beim Stehen an der Luft, nur geht es viel schneller vor sich, etwa so schnell, als ob das Wasser durch eine kleine Beimengung von Seife oder Harzemulsion getrübt worden wäre. Auch verhält sich die schon längere Zeit bestehende Grenzfläche insofern ganz wie eine anomale Oberfläche, *als ihre Spannung durch Ausdehnung zu-, durch Contraction der Fläche abnimmt.* Es liegt daher nahe, auch hier die Veränderlichkeit der Spannung auf eine mit der Zeit wachsende Verunreinigung der Grenzfläche zurückzuführen.

Da bei den Beobachtungen α_{12} von vornherein immer im Sinken begriffen war, ausgenommen beim Benzol, wo es in einigen Fällen eine Zeit lang constant zu bleiben schien, und da das Sinken gerade anfangs am schnellsten vor sich geht,

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **139.** p. 1. 1870.

Digitized by Google

so waren die gemessenen Werthe im allgemeinen als anomale und die höchsten unter ihnen als die richtigsten zu betrachten.

Ich machte daher noch verschiedene Versuche, um womöglich normale Grenzflächen zu erhalten. Es fand sich, dass die Spannung um so niedriger ausfiel, je öfter die Grenzfläche ausgedehnt und wieder verkleinert wurde, wie ja überhaupt wiederholte Ausdehnung und Contraction das Anomalwerden von Wasseroberflächen sehr beschleunigt. Daher musste eine starke Deformation der Grenzfläche beim Aufgiessen und besonders das Eindringen von Tropfen der oberen Flüssigkeit unter die Wasseroberfläche vermieden werden. Zu diesem Zwecke wurde ein vorher mit Benzin gereinigter Stanniolstreifen an der Glaswand heruntergelegt, der mit seinem unteren, umgebogenen Ende noch ca. $^1/_2$ cm lang auf der Wasseroberfläche auflag, und auf diesem Streifen die Flüssigkeit vorsichtig und möglichst rasch heruntergegossen. Höhere Werthe von α_{12}, als die so erhaltenen, konnte ich auf keine Weise erreichen, auch dann nicht, wenn die Grenzfläche vor der Beobachtung durch Ausströmung aus einer seitlichen Oeffnung einer starken Expansion unterworfen wurde.

Eine vollständige Zusammenstellung der endgültigen Resultate der directen Messung von α_{12} soll erst später, zugleich mit denen der indirecten Bestimmungsmethode gegeben werden, nachdem letztere näher besprochen worden ist.

II. Indirecte Bestimmung.

Hierbei handelt es sich im wesentlichen um die Messung der Spannung einer anomalen Wasseroberfläche, und deshalb wurde als Wassergefäss die früher von mir schon mehrfach verwendete Rinne mit verschiebbarer Scheidewand [1]) (jetzt aus Messing hergestellt) benutzt, welche eine beliebige Ausdehnung und Contraction der Wasseroberfläche ermöglicht. Ein cylindrischer Adhäsionsring ist auf anomalen Oberflächen zwar im allgemeinen nicht anwendbar, da auf solchen die Spannung der vom Ringe eingeschlossenen Oberfläche stets beim Heben desselben steigt. Bei der Bestimmung einer constanten Gleich-

1) A. Pockels, Nature **43**. p. 437. 1891; **46**. p. 418. 1892; **48**. p. 152. 1893.

Digitized by Google

gewichtsspannung lässt sich jedoch dieser Fehler vermeiden, wenn man dafür sorgt, dass sich auch im Innern des Ringes ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit befindet, weil sich dann durch die vermehrte oder verminderte Ausbreitung dieses Tropfens die Gleichgewichtsspannung α_1' immer von selbst wieder herstellt.

Auf diese Weise liess sich die Gleichgewichtsspannung des Benzols sehr gut mit dem Messingringe bestimmen, die des Aethyläthers etwas schwieriger, da hier die rasche Verdunstung stört, und die Wasseroberfläche sehr stark anomal gemacht werden musste. Zu sehr dünnen Schichten liessen sich allerdings diese Flüssigkeiten nicht ausbreiten, da sie bei einer gewissen Dicke durch den eigenen Dampf von der Wasseroberfläche verdrängt werden, aber doch zu hinreichend dünnen Schichten, dass der Winkel zwischen Oberfläche und Grenzfläche nicht in Betracht kommen dürfte, wie man beim Benzol daraus sieht, dass α_1' beim Verkleinern der Wasseroberfläche und der damit verbundenen Contraction der schwimmenden Schicht innerhalb weiter Grenzen constant bleibt. Diese Constanz von α_1' beweist zugleich, dass die Grenzfläche der Benzolschicht gegen Wasser *normal* ist, da die Spannung sonst beim Zusammenschieben sinken müsste.

Das von mir benutzte Petroleum breitet sich auf reiner Wasseroberfläche überhaupt nicht aus, sondern bleibt in linsenförmigen Tropfen darauf liegen. Seine Gleichgewichtsspannung ist also offenbar grösser als die normale Oberflächenspannung des Wassers, und es kann daher nur die letztere als untere Grenze für α_1' angegeben werden.

Ebenso kann man schliessen, dass die Gleichgewichtsspannung des gereinigten Oeles auf Wasser grösser als die Sättigungsspannung ist[1]), da sich dasselbe auf einer mit Oel gesättigten Oberfläche nicht ausbreitet. Die Sättigungsspannung kann leicht bestimmt werden, da eine Wasseroberfläche, auf der sich gereinigtes Oel in Gestalt von Tropfen befindet, eine bei variirter Ausdehnung constante Spannung hat. Es ist daher nur nöthig, auch in den Ring ein kleines Oeltröpfchen zu bringen, um eine Spannungsänderung der eingeschlosse-

1) A. Pockels, Nature **50**. p. 223. 1894.

Digitized by Google

nen Oberfläche zu verhindern. Die Sättigungsspannung betrug 6.24 mg pro Millimeter, oder 0,82 von der normalen Oberflächenspannung des Wassers. Die Gleichgewichtsspannung selbst lässt sich übrigens auch annähernd bestimmen, indem man beobachtet, während die Oberfläche in rascher Ausdehnung begriffen ist.

Bei denjenigen Flüssigkeiten, welche sich bis zur Erzeugung von Farben dünner Blättchen ausbreiten, wie Benzin, Terpentinöl, ungereinigte Oele, harzhaltiges Petroleum, stellt sich der indirecten Bestimmung von α_{12} eine neue Schwierigkeit entgegen. Die Gleichgewichtsspannung dieser Flüssigkeiten ist nämlich nicht, wie die des Benzols, constant, sondern in auffälliger Weise von der Schichtdicke abhängig, *so dass stets einer dünneren Schicht eine grössere Spannung entspricht.*

Aus diesem Grunde kann erstens α_1' immer nur für eine bestimmte Schichtdicke angegeben werden, und zweitens werden die mit dem Adhäsionsringe erhaltenen Resultate unzuverlässig, insofern als sich die Schichtdicke im Innern desselben beim Heben und Senken ändert. Der hieraus entspringende Fehler ist übrigens nur gering, wenn man die Schicht so dick macht, dass sie keine Farben mehr erkennen lässt, und es sind deshalb in der nachfolgenden Tabelle die Werthe von α_1' für farblose Schichten angegeben.

Unmöglich ist die Angabe einer Gleichgewichtsspannung nur bei ungereinigtem Oel, da dieses auf der Wasseroberfläche keinen eigentlichen Gleichgewichtszustand annimmt, sondern schon vor beendeter Ausbreitung durch Löcherbildung zerreisst.

Die Ergebnisse sämmtlicher mit dem Messingringe ausgeführter Bestimmungen sind nun in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und zwar ist bei der direct gemessenen Grenzflächenspannung α_{12} immer aus mehreren Beobachtungen das Mittel genommen unter Fortlassung auffallend kleiner Werthe. Auch die Bestimmung von α_2 und α_1' wurde stets wiederholt ausgeführt mit meist sehr naher Uebereinstimmung der Beobachtungen untereinander. Die vierte Reihe giebt die aus α_1' berechnete Grenzflächenspannung.

Digitized by Google

Flüssigkeit	α_{12}	α_2	α_1'	α_{12} ber.
Benzol	3,43 mg/mm	3,15	6,60	3,45
Benzin	4,92	2,10	7,18	5,08
Petroleum	4,92	2,79	> 7,63	> 4,84
Petroleum mit Mastix	1,66	2,79	5,44	2,65
Olivenöl	1,33	3,40	< 6,24	< 2,84
gereinigtes Olivenöl	2,76	3,40	{ > 6,24 / ca. 6,57 }	3,17
Aethyläther	0,66	1,93	3,15	1,22

Eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen der ersten und vierten Columne wurde nur bei Benzol und Petroleum erreicht, und auch da nur bei sehr rascher Messung der Grenzflächenspannung. In allen übrigen Fällen übersteigt die aus α_1' berechnete Grenzflächenspannung die direct beobachtete, und da die erstere wegen des Winkels zwischen den Flächen auch eher zu klein als zu gross bestimmt sein kann, so kann ich den Grund der Abweichung nur in einer ungleichen Anomalie der Grenzfläche sehen.

Die Tendenz von α_{12}, mit der Zeit zu sinken, scheint bei dünnen Schichten oder schwimmenden Tropfen geringer zu sein, als bei Schichten von über 1 cm Dicke, worauf auch der lange Zeit constant bleibende Umfang der ersteren hindeutet.

Aus der Tabelle ist ferner ersichtlich, dass kleine Mengen in Oel oder Petroleum gelöster Substanzen α_{12} bedeutend herabzusetzen vermögen; denn von dem Mastix löste sich im Petroleum nur verschwindend wenig, und die im Provenceröl vor der Reinigung enthaltene Menge freier Fettsäure war jedenfalls auch nur gering.

Einen ähnlichen Einfluss üben Fettsäuren und Harze (auch Fette) stets auf α_{12} aus, wenn sie in einer auf Wasser stehenden Flüssigkeit gelöst sind. Es sind dies dieselben Substanzen, die auch auf die Spannung der freien Wasseroberfläche so stark einwirken, und daher muss wohl die Erniedrigung der Grenzflächenspannung durch dieselben als eine der Anomalie der Wasseroberfläche analoge Erscheinung aufgefasst werden. Wie die käuflichen Flüssigkeiten, welche mir zur Verfügung standen, die Grenzfläche weniger schnell und stark anomal machen, als absichtlich verunreinigte, so darf man wohl schliessen,

Digitized by Google

dass vollkommen reine Flüssigkeiten, auf reines Wasser gebracht, auch in dicken Schichten eine dauernd normale Grenzfläche geben würden.

III. Beobachtungen mit der Hülfswaage.

Die Abhängigkeit der Gesammtspannung $\alpha_{12} + \alpha_2$ von der Schichtdicke, die sich schon beim Vergleich centimeterdicker Schichten mit flach ausgebreiteten Tropfen bemerkbar macht, ist, wie bereits erwähnt, am auffallendsten bei farbengebenden Schichten, welche hauptsächlich bei stark verunreinigten Flüssigkeiten oder Mischungen aus mehreren Flüssigkeiten auftreten. Um diese Erscheinung näher untersuchen zu können, wurde α_1' indirect durch das Abrissgewicht einer Hülfswaage bestimmt, deren kleiner Drahtring von nur 6 mm Durchmesser sich beim Abreissen wie eine Scheibe verhält, sodass die Oberflächenspannung im Innern desselben gleichgültig ist.

Solange es sich um die nur von Luft begrenzte Oberfläche einer und derselben Flüssigkeit handelt, z. B. um eine Wasseroberfläche, entspricht jedem gegebenen Abrissgewicht der Hülfswaage eine bestimmte Oberflächenspannung. Diese wurde schon früher durch Vergleich mit grossen Ringen ermittelt, und danach eine Tabelle zur Reduction der Hülfswaagenablesungen auf Oberflächenspannungen hergestellt. Die speciellere Beschreibung des Verfahrens, durch welches dabei die aus der Anomalie entspringende Fehlerquelle umgangen wurde, würde hier zu weit führen.

Es sei noch bemerkt, dass ich stets dasselbe Abrissgewicht erhielt, wenn ich den Adhäsionsring auf eine von der dünnen Schicht bedeckte, als wenn ich ihn auf eine unbedeckte Stelle derselben Wasseroberfläche aufsetzte, dass also die Gleichgewichtsspannung einer dünnen Schicht ebensogut bestimmt werden kann, wenn diese die ganze Oberfläche bedeckt, als wenn ihre Ausbreitung durch die Anomalie der Wasseroberfläche beschränkt wird.

Flüssigkeiten, welche sich zu sehr dünnen Schichten von gleichmässiger Dicke ausbreiten können, ohne zu zerreissen, sind Terpentinöl und harzhaltiges Petroleum. Wird ein Tropfen des letzteren auf die frisch gereinigte Wasseroberfläche eines Theiles der Rinne gesetzt, so wird diese gleichmässig bedeckt

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF ILLINOIS
Digitized by Google

und erscheint in einer einzigen Farbe, welche bei Vergrösserung der Oberfläche der Reihe nach in alle anderen Farben dünner Blättchen übergeht. Dabei steigt die Spannung stetig, bis sie zuletzt bei einer von der Concentration der Harzlösung abhängigen Farbe gleich 7,63 wird. Dann tritt bei fortgesetzter Ausdehnung plötzliche Zerreissung der Petroleumschicht ein, und es ist daher unmöglich, dieselbe noch dünner zu machen. *Die „Zerreissungsfarbe" entspricht einer umso kleineren Schichtdicke, je niedriger für eine gegebene Farbe die Gleichgewichtsspannung der betreffenden Lösung, je stärker also der Harzgehalt ist.* Durch Anwendung einer genügenden Harzmenge kann man Lösungen erzielen, die erst beim Dunkelgrau zerreissen.

Noch besser als das harzhaltige Petroleum, eignet sich zum Studium der Beziehung zwischen Schichtdicke (Farbe) und Grenzflächenspannung harzhaltiges Oliven- oder Mandelöl; nur muss dasselbe zunächst sorgfältig von der Fettsäure gereinigt werden, ehe der Mastix darin aufgelöst wird, da sonst in der dünnen Oelschicht Löcher entstehen. Das so erhaltene Oel hat den Vorzug, nicht zu verdunsten, während beim Petroleum wegen der Verdunstung des ausgebreiteten Tropfens die Concentration der Lösung nicht constant bleibt. Die Zerreissung durch Ausdehnung tritt beim Oel ein, wenn die Summe $\alpha_2 + \alpha_{12}$ den Werth der Sättigungsspannung (6,24) übersteigt, da dann der Lösungsstrom[1]) des Oels auftritt, und auch hier wird die Zerreissungsspannung stets bei einer für jede Concentration scharf bestimmten Farbe erreicht.

Ausser von Concentration und Schichtdicke hängt die Gleichgewichtsspannung *von der Zeit des Bestehens* der dünnen Schicht ab, sodass sie bei einer älteren Schicht stets tiefer ist, als bei einer frisch ausgebreiteten von derselben Farbe. Bei den flüchtigen Flüssigkeiten hängt dies zum Theil mit der Verdunstung zusammen, doch sank die Spannung auch bei den fetten Oelen im Verlaufe von 2 Min. ein wenig, was man am sichersten daran erkennt, dass ein frisch aufgesetzter und ein älterer Tropfen, die sich auf derselben Oberfläche

1) *Anmerkung.* Mit diesem Namen habe ich, zur Unterscheidung von der gewöhnlichen des Oels in sichtbarer Schicht, die vom Oel ausgehende Strömung bezeichnet, durch welche die Spannung der umgebenden Wasseroberfläche auf 6,24 erniedrigt wird.

Digitized by Google

ausgebreitet haben, beim Gleichgewicht ungleiche Farben annehmen. Abgesehen von dieser geringen Nachwirkung stellt sich jedoch bei den benutzten Flüssigkeiten α_1', wie es scheint, fast augenblicklich auf den zu der betreffenden Schichtdicke gehörigen Werth ein.

Um ein Bild von der Grösse der Spannungsdifferenzen bei Dickenänderungen im Bereiche der Interferenzfarben zu geben, sollen nun einige Zahlenbeispiele angeführt werden.

Zunächst harzhaltiges Olivenöl: Zu der in der Tabelle mit 1 bezeichneten Lösung wurden 100 mg Mastix auf 3 ccm gereinigtes Provenceröl genommen, die sich allerdings nicht ganz lösten, und die Lösungen $^1/_2$ und $^1/_4$ sind aus dieser durch Verdünnung mit reinem Oel auf das zweifache bez. vierfache Volumen gewonnen.

Zweitens eine möglichst starke Petroleum—Mastixlösung und drei andere, durch Verdünnung derselben hergestellte, von den Concentrationen $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$ der ersten.

Die den Farben beigefügten Ziffern bedeuten die Ordnung der Interferenzfarbe. Beim Petroleum wurde das Abrissgewicht der Verdunstung wegen möglichst schnell, beim Oel etwa nach Ablauf einer halben Minute gemessen. Die Einzelwerthe dieser Tabelle sind übrigens als recht unsicher zu betrachten.

Olivenöl.

	Lösung 1	Lösung $^1/_2$	Lösung $^1/_4$
Dunkelgrau	6,18 mg/mm		
Hellgrau	6,03		
Gelb I	5,80	6,18 mg/mm	
Gelbgrün II	5,65	5,99	6,18 mg/mm
Violett III	5,57	5,94	6,16
Grün III	5,49	5,89	6,14
Roth IV	5,37	5,80	6,03
Farblos	5,04	5,34	5,72

Petroleum.

	Lösung 1	Lösung $^1/_2$	Lösung $^1/_4$	Lösung $^1/_8$
Dunkelgrau	7,63 mg/mm			
Hellgrau	6,48	7,63 mg/mm		
Roth I	5,95	6,94	7,63 mg/mm	
Roth II	5,49	6,10	7,09	7,63 mg/mm
Roth III	5,11	5,72	6,56	7,40
Roth IV	5,03	5,49	6,30	7,17
Roth V	4,95	5,34	5,87	6,86

Digitized by Google

Wie man sieht, sind die Spannungsdifferenzen von einer Farbe zur anderen bei Petroleum noch grösser als bei Oel.

Was bedeutet nun die Abhängigkeit der Gleichgewichtsspannung von der Schichtdicke? Da die Dicke im Bereich der Interferenzfarben noch immer gegen den Radius der molecularen Wirkungssphäre gross und α_2 bei den in Frage kommenden Flüssigkeiten constant ist, so kann nur α_{12} der veränderliche Theil der Gesammtspannung sein. Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass auch die Grenzfläche solcher dünner Schichten für gewöhnlich anomal ist, und zwar sofort nach erfolgter Ausbreitung, und dass der Grad dieser sich augenblicklich einstellenden Anomalie durch die Schichtdicke bestimmt wird. Für letzteren Umstand fehlt mir allerdings noch eine befriedigende Erklärung. Ein ähnlicher Fall scheint bei Seifenlösungen vorzuliegen, bei deren Lamellen Lüdtge[1]) auch eine um so höhere Spannung gefunden hat, je dünner sie sind, und deren Oberflächenspannung ebenfalls nur im Augenblicke der Entstehung der Oberfläche normal ist, wie dies Lord Rayleigh[2]) an Strahlen von Seifenlösung nachgewiesen hat.

Um zu normalen Werthen von α_{12} zu gelangen, müsste die Schicht durch Ausbreitung solange dünner gemacht werden, bis bei weiterer Ausdehnung α_1' zu steigen aufhörte. In allen mir bekannten Fällen tritt jedoch früher Zerreissung oder gänzliche Verdampfung ein. α_1' wird *nie* constant, also auch α_{12} nie normal. Zwar folgt aus der schliesslichen Zerreissung harzhaltiger Oel- und Petroleumschichten, dass der normale Werth von α_{12} bei verunreinigten Flüssigkeiten demjenigen der reinen Flüssigkeiten gleichkommt; doch ist es im allgemeinen nicht zulässig, aus der nach was immer für einer Methode beobachteten Grenzflächenspannung einer nicht vollkommen reinen Flüssigkeit auf die wahre Adhäsionsconstante zwischen dieser Flüssigkeit und Wasser zu schliessen.

So ist auch die normale Grenzflächenspannung des Benzins jedenfalls höher, als die oben aus dem α_1' einer farblosen Schicht berechnete, wahrscheinlich nahe gleich der Differenz der Oberflächenspannungen von Wasser und Benzin, da α_1'

1) R. Lüdtge, Pogg. Ann. **139.** p. 620. 1870.
2) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **47.** p. 281. 1890.

Digitized by Google

bei einer verdampfenden Benzinschicht etwas steigt, bis Zerreissung durch den Dampf eintritt.

Dass an der Grenze zwischen einer harzhaltigen Oelschicht und Wasser thatsächlich eine Anhäufung von Harz stattfindet, zeigt deutlich die starre, runzliche Haut, die sich bildet, wenn die Grenzfläche stark verkleinert wird.

Wegen des Einflusses der Schichtdicke auf α_{12} *drängt von zwei unmittelbar nacheinander aufgesetzten Tropfen derselben Lösung der eine den anderen solange zurück, bis die Farbe beider Schichten genau gleich geworden ist*; bringt man dagegen einen Tropfen einer etwas stärkeren Lösung dazu, so drängt diese die schwächere zu einer dickeren Schicht zusammen. Dies giebt ein einfaches Mittel an die Hand, um die Reinheit verschiedener Oele oder ähnlicher Flüssigkeiten zu vergleichen. Hat man z. B. zweierlei Terpentinöl aus verschiedenen Bezugsquellen, so braucht man nur von jedem einen Tropfen auf ein und dieselbe Wasseroberfläche zu bringen. Dasjenige, welches nach Herstellung des Gleichgewichtes die der grösseren Dicke entsprechende Farbe zeigt, ist das reinere. Ebenso wird ein stark fettsäurehaltiges Olivenöl das besser gereinigte bei gleicher Farbe stets zurückdrängen.

(Eingegangen 23. Januar 1899.)

Digitized by Google

12. *Notiz zum Saitenunterbrecher;* *von Leo Arons.*

Vor kurzem[1]) habe ich einen einfachen Saitenunterbrecher beschrieben. Hr. M. Wien hatte die Freundlichkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, dass das nämliche Princip bereits von M. J. Pupin[2]) verwerthet worden ist.

Pupin theilt in seiner Arbeit „Ueber elektrische Schwingungen von geringer Wechselzahl und ihre Resonanz" mit, dass er bereits im Jahre 1891 einen Saitenunterbrecher mit Quecksilbercontact gezeigt habe, bei dem ein starker stromdurchflossener Messingdraht zwischen den Polen eines Hufeisenmagnets schwang. Der eigentliche Apparat diente zur Erzeugung von Wechselströmen in der primären Leitung eines Inductoriums. Ein starker stromdurchflossener Aluminiumdraht, der nach der von M. Wien[3]) angegebenen Weise befestigt ist und gespannt werden kann, wird von zwei Hufeisenmagneten derart angeregt, dass er mit einem Knoten in der Mitte schwingt. Der Knoten ist dauernd mit einem Pole der Batterie verbunden, deren anderer Pol mit der Mitte der primären Wickelung des Inductoriums verbunden ist. Von den Quecksilbercontacten an den beiden Bäuchen führen Leitungen zu je einem Ende der primären Wickelung.

Zu meinem Bedauern war mir die Pupin'sche Construction unbekannt, obgleich das Princip im Referat in den Beiblättern[4]) erwähnt ist. Da sich zahlreiche Fachgenossen, die meinen kleinen Apparat sahen, in der gleichen Lage befanden, obgleich eine Reihe von ihnen an der Herstellung guter Unterbrecher interessirt ist, erlaubte ich mir, die Beschreibung des Pupin'schen Saitenunterbrechers hier zu wiederholen.

Berlin, 23. Januar 1899.

1) L. Arons, Wied. Ann. **66.** p. 1177. 1898.
2) M. J. Pupin, Sill. Journ. (3) **45.** p. 325. 1893.
3) M. Wien, Wied. Ann. **44.** p. 683. 1891.
4) Beibl. **17.** p. 996. 1893.

(Eingegangen 24. Januar 1899.)

Digitized by Google

13. *Ueber den Dampfdruck coexistenter Phasen; von Mathias Cantor.*

§ 1. Mischt man zwei Flüssigkeiten, welche sich gegenseitig begrenzt lösen, so erhält man zwei verschieden zusammengesetzte Lösungen. Diese Lösungen beeinflussen einander nicht, wenn sie zur Berührung gebracht werden — sie bilden zwei coexistente Phasen. Ein Beispiel für ein derartiges Verhalten bieten die gesättigten Lösungen von Aether in Wasser und Wasser in Aether. Für solche coexistente Lösungen hat Konowalow[1]) allgemein den Satz aufgestellt, dass ihre Dämpfe gleiche Spannkraft und gleiche Zusammensetzung besässen. Dieser Satz fand durch einige Versuche Konowalow's eine experimentelle Bestätigung und ist in die verbreitetsten Lehrbücher, z. B. Ostwald's Allgem. Chemie, Nernst's Theoret. Chemie u. a. m. übergegangen. Es soll im Folgenden gezeigt werden, dass nichtsdestoweniger dieser Satz im allgemeinen *unrichtig* ist.

Bei der Behandlung dieser Frage erweist es sich als zweckmässig, eine bestimmte Benennung für die Bestandtheile einer Phase festzusetzen. Derjenige Bestandtheil, dessen Menge, ohne die Homogenität der Phase zu stören, beliebig vermehrt werden kann, soll als Lösungsmittel, der zweite Bestandtheil, bei dessen Vermehrung die Phase ihre Homogenität verliert, als das Gelöste bezeichnet werden.

§ 2. Konowalow gelangt zu seinem Satz durch zwei verschiedene Betrachtungen:

a) Grenzen die beiden coexistenten Phasen aneinander und eine derselben an einen Dampfraum, so soll der Druck in diesem Raum nur abhängen von der Zusammensetzung der Schicht, welche an diesen Raum grenzt. Diese Zusammen-

1) D. Konowalow, Wied. Ann. 14. p. 219. 1881.

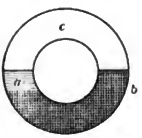
Digitized by Google

setzung bleibt ungeändert, wie gross oder klein die Menge der zweiten Phase gewählt wird. Dadurch, dass diese Menge beliebig verändert wird, könne aber die Zusammensetzung der ganzen Flüssigkeit von der der ersten bis zu der der zweiten Phase geändert werden, ohne dass dabei der Dampf eine Veränderung erfahren würde. Deswegen sollen die Dämpfe beider Phasen identisch sein.

Zwar würde in der angegebenen Weise niemals erreicht, dass das Gemenge beider Phasen in eine einzige übergeht, aber das soll den gezogenen Schluss nicht stören, weil eine beliebig kleine Temperaturänderung ausreichen würde, um dies zu bewirken.

b) Die zweite Ueberlegung Konowalow's ist von Ostwald[1]) in der folgenden anschaulichen Weise wiedergegeben worden.

Befindet sich in dem ringförmigen Gefäss (vgl. nebenstehende Figur) bei *a* die eine, bei *b* die andere flüssige Phase und in *c* der Dampf der Flüssigkeiten, so soll, falls der Dampf über *a* eine andere Spannung oder Zusammensetzung als über *b* hätte, eine fortdauernde Destillation oder Diffusion des Dampfes von der einen zur anderen Seite stattfinden, weil sich die Flüssigkeiten durch Diffusion immer wieder ausgleichen würden. Es wäre dadurch ein Perpetuum mobile realisirt, was unmöglich ist.



Die Unrichtigkeit *beider* Ableitungen erhellt nun aus dem Folgenden:

ad a) Es wird hier angenommen, dass der Dampfdruck über einer Phase unabhängig ist von der Menge, in welcher diese vorhanden ist. Diese Annahme ist aber nur richtig, solange diese Menge nicht unter eine bestimmte Grenze sinkt. Denn wie ich[2]) nachgewiesen habe, hängt der Dampfdruck dünner Flüssigkeitsschichten auch ab von der Dicke der Schicht und der Natur der Fläche, auf welchen sie ausgebreitet sind, sobald die Dicke kleiner als die Wirkungsweite wird.

1) W. Ostwald, Allgem. Chemie, 2. Aufl. 2. p. 644. 1891.
2) M. Cantor, Wied. Ann. 56. p. 492. 1895.

Digitized by Google

Wenn daher die Menge derjenigen Phase, welche an den Dampfraum grenzt, so weit abnimmt, dass die Dicke der Schicht, welche die zweite Phase überzieht, kleiner als die Wirkungsweite wird, so wird der Druck des Dampfes über dieser Schicht sich mit abnehmender Schichtdicke stetig ändern. Die von Konowalow gedachte kleine Temperaturänderung bewirkt nun bloss eine stetige Verminderung der ersten Phase und damit ist, sobald die Dicke der Schicht kleiner als die Wirkungsweite geworden, im allgemeinen auch eine stetige Aenderung des Dampfdruckes nothwendig verbunden. Bei den von Konowalow angenommenen Verhältnissen, wo eine kleine Menge der Phase, welche den Dampfraum begrenzt, mit beliebig grossen Mengen der zweiten Phase in Berührung steht, wird eben auch der Dampfdruck mit der Temperatur beliebig rasch von dem Werth, welchen er für die erste Phase besitzt, zu dem für die zweite übergehen, keineswegs aber kann geschlossen werden, dass diese beiden Werthe gleich gross sein müssten.

ad b) Bei dieser Ableitung ist der Irrthum in der Voraussetzung enthalten, dass die durch Verdampfen aus der einen und Niederschlag auf der anderen Phase erzeugte Veränderung unter allen Umständen durch Diffusion der Flüssigkeiten rückgängig gemacht würde. Dies ist nun durchaus nicht der Fall. Es sei der Stoff *A*, welcher als Lösungsmittel in der ersten Phase bei *a* enthalten sein soll, in dem Dampf über *a* reichlicher enthalten als über *b* und es soll der Dampf dieses Stoffes von *a* nach *b* diffundiren und sich dort niederschlagen. Dann würde allerdings *A* theilweise in die zweite Phase hineindiffundiren, es würde aber gleichzeitig auch eine Diffusion des zweiten Bestandtheiles in die condensirte Schicht stattfinden und zwar würden diese Vorgänge aufhören, sobald diese Schicht die Zusammensetzung der ersten Phase hat, weil dann die zwei coexistenten Phasen aneinander grenzen, welche sich in ihrer Zusammensetzung nicht weiter beeinflussen. Der Erfolg der Diffusion wird demnach die *Neubildung* der ersten über der zweiten Phase sein und nicht, wie angenommen, die Wiederherstellung des Anfangszustandes. Zugleich wird in analoger Weise auch über *a* eine Schicht von *b* entstehen können. Nun ist, wie oben bemerkt, der Drucke über *a* und *b*

Digitized by Google

von der Dicke dieser Schichten abhängig. Das Gleichgewicht im Dampfraum wird eintreten, wenn die entstandenen Schichten solche Dicken erreicht haben, dass die von ihnen ausgesandten Dämpfe gleiche Beschaffenheit haben. Der Dampf, welcher in dem *so* erreichten Gleichgewichtszustand den Raum *c* erfüllt, ist aber weder der der ersten, noch der der zweiten Phase, seine Zusammensetzung ist überhaupt durch die Natur der Flüssigkeiten allein noch gar nicht bestimmt, indem diese auch von dem Verhältniss der Flächen abhängig wird, mit welchen die Flüssigkeiten an den Dampfraum grenzen.

In dem Dampfe einer flüssigen Phase kann somit derjenige Stoff, welcher als Lösungsmittel in ihr enthalten ist, eine *höhere* Concentration besitzen als in dem Dampf der anderen Phase, in welcher derselbe Stoff sich als gelöster befindet, ohne dass durch die Diffusion ein Perpetuum mobile realisirt würde, womit die Unrichtigkeit auch der zweiten Ableitung dargethan ist.

§ 3. Der inverse Vorgang, bei welchem ein Uebergang eines Stoffes aus dem Dampfe der Phase, welche ihn als Gelöstes enthält, zu der, wo er als Lösungsmittel vorhanden ist, würde allerdings durch Diffusion der Flüssigkeiten rückgängig gemacht werden. Allein es genügt, dass der Partialdruck des Stoffes über der ersten gleich *oder kleiner* als über der zweiten flüssigen Phase ist, damit ein derartiger Vorgang unmöglich wird. Die *Gleichheit* der Partialdrucke über beiden Phasen würde nur *dann* allgemein als nothwendige Bedingung resultiren, wenn der Vorgang *umkehrbar* wäre, das ist nach dem Vorhergehenden aber nicht der Fall.

Man gelangt sonach auch hier zu dem Resultat, wonach es mit der Coexistenz zweier flüssiger Phasen verträglich ist, dass ihre Dämpfe *verschieden* zusammengesetzt sind, so zwar, dass die *Concentration eines Stoffes im Dampfe jener Phase grösser ist, welche ihn als Lösungsmittel enthält, als in dem Dampfe derjenigen, in welcher er als Gelöstes vorhanden ist.*

§. 4. Wenn im Vorhergehenden nachgewiesen wurde, dass die Dämpfe coexistenter Phasen im allgemeinen verschieden zusammengesetzt sein werden, so ist damit nicht ausgeschlossen, dass in speciellen Fällen, wo den Flüssigkeiten

Digitized by Google

besondere Eigenschaften zukommen, gleichwohl die seither angenommene Gleichheit wirklich eintritt. Im Hinblick auf die Versuche Konowalow's erscheint die Aufsuchung der nothwendigen Bedingungen, welche diese Gleichheit erfordert, von Interesse.

Man gelangt zu denselben durch Betrachtung des folgenden isothermen und umkehrbaren Kreisprocesses.

Es seien die beiden flüssigen Phasen voneinander isolirt, jede in Berührung mit ihrem Dampfe gegeben.

Lässt man (mit Hülfe halbdurchlässiger Membranen) aus der ersten Phase die Bestandtheile in demselben Mengenverhältniss verdampfen, in welchem sie in der Flüssigkeit enthalten sind, so bleibt die Zusammensetzung der letzteren dabei ungeändert. Die Dämpfe sollen über der zweiten Phase condensirt werden und werden auf ihr eine Schicht der ersten Phase bilden. Wird diese Schicht unter Leistung capillarer Arbeit entfernt und wieder mit der ersten Phase vereinigt, so ist der Anfangszustand wiederhergestellt und es muss die Summe der Arbeiten dieses Kreisprocesses verschwinden. Wenn nun die Partialdrucke beider Stoffe über den zwei Phasen gleich gross sind, so würde das Verdampfen und die Condensation keine Arbeit beanspruchen und es müssten die capillaren Arbeiten für sich verschwinden. Bezeichnen T_1 und T_2 die Spannungen der beiden flüssigen Phasen in den Grenzflächen gegen ihre Dämpfe, und T_{12} die Spannung in ihrer Berührungsfläche, so folgt daraus, dass

$$T_1 + T_{12} - T_2 = 0. \tag{1}$$

In gleicher Weise kann man die zweite Phase verdampfen und auf der ersten condensiren lassen, was zu der Bedingung führt:

$$T_2 + T_{12} - T_1 = 0. \tag{2}$$

Aus den beiden Gleichungen folgt:

$$T_{12} = 0, \quad T_1 = T_2,$$

d. h. die Partialdrucke der Dämpfe zweier coexistenter Phasen werden nur dann einander gleich, wenn die Oberflächenspannungen der flüssigen Phasen denselben Werth haben und

Digitized by Google

die Spannung in der gemeinsamen Fläche derselben verschwindet. Diese Bedingungen werden *im allgemeinen* durchaus nicht erfüllt, wohl aber dürften sie ziemlich angenähert bei den Lösungspaaren zutreffen, welche durch Vermischen zweier Flüssigkeiten entstehen, deren Capillarconstanten nicht bedeutend voneinander abweichen und sich gegenseitig ziemlich reichlich lösen. Nur von den Dämpfen der coexistenten Lösungen solcher Flüssigkeiten lassen sich gleiche Partialdrucke erwarten.

§ 5. Was nun schliesslich die Versuche betrifft, welche den besprochenen Satz bestätigen sollen, so ist zunächst zu bemerken, dass weder von Konowalow, noch meines Wissens von anderen die *Zusammensetzung* der Dämpfe coexistenter Phasen untersucht worden ist. Die Versuche Konowalow's haben lediglich die Gleichheit der *Gesammtdrucke* für einige Lösungspaare ergeben; eine Ergänzung dieser Versuche erscheint deswegen höchst wünschenswerth. Es wäre vielleicht zweckmässig, bei der Bestimmung der Spannkraft den coexistenten Lösungspaaren kleine Mengen des Lösungsmittels zuzusetzen, weil sonst selbst geringe Verdampfung oder Condensation Anlass zur Bildung der zweiten Phase geben kann und man dann statt des Druckes der untersuchten die *Summe der Drucke* beider Phasen bestimmen würde.

Auch in der Thermodynamik von Planck[1]) wird der Satz entwickelt, dass coexistente Phasen denselben Dampf aussenden. Bei seiner Herleitung wird eben die Beschaffenheit der Grenzflächen der flüssigen Phasen gegen den gemeinsamen Dampfraum nicht berücksichtigt und stillschweigend vorausgesetzt, dass zwei flüssige coexistente Phasen mit denjenigen Flächeneigenschaften an einen *gemeinsamen* Dampfraum grenzen können, welche sie voneinander isolirt gegen ihre eigenen Dämpfe besitzen, während hier gezeigt wurde, dass eine derartige Anordnung im allgemeinen *keinen Gleichgewichtsfall* darstellt, dass vielmehr eine *Veränderung* der *Grenzflächen* dem Eintritt des Gleichgewichtes vorhergeht. Wenn man den von Planck seinen Betrachtungen zu Grunde gelegten Ansatz durch Hinzufügen der auf die Grenzflächen bezüglichen Glieder

1) M. Planck, Thermodynamik. Leipzig 1897. p. 168.

Digitized by Google

vervollständigt, so kann die Aufgabe allgemeiner als hier behandelt und namentlich der Einfluss der *Art der Anordnung* der verschiedenen Theile eines Systems auf das Gleichgewicht desselben untersucht werden. Es soll dies bei einer späteren Gelegenheit geschehen, bei welcher dann auch auf die ziemlich häufigen Anwendungen des hier als unrichtig erwiesenen Satzes eingegangen werden soll.

Strassburg, Physikalisches Inst., December 1898.

(Eingegangen 23. December 1898.)

Digitized by Google

14. *Ueber die Spannung des gesättigten Wasserdampfes bei Temperaturen unter 0°; von M. Thiesen.*

Die folgenden Rechnungen wurden zu dem Zwecke ausgeführt, zu untersuchen, inwieweit wesentlich schärfere Bestimmungen der Spannung des Wasserdampfes, als sie bisher vorliegen, bei niedrigen Temperaturen von Interesse sein können. Zunächst wird die Temperatur bestimmt, bei welcher der Unterschied der Spannungen über Wasser und Eis ein Maximum wird, sodann werden auch die Spannungen unter 0° für beide Fälle berechnet. Einige der sich dabei beiläufig ergebenden Beziehungen dürften nicht ohne Interesse sein.

Wir stellen nun zunächst die Bedingungsgleichung für die Lage des Maximums auf; dass ein solches überhaupt vorhanden sein muss, folgt daraus, dass der Unterschied sowohl in der Nähe von 0° als auch bei sehr niederen Temperaturen verschwindet.

Sei v_1 und v_2 das Volumen des Dampfes und der Flüssigkeit bei der absoluten Temperatur T, p der Druck des in Berührung mit der Flüssigkeit gesättigten Dampfes, ϱ die Verdampfungswärme des Wassers, und seien die entsprechenden Grössen für Eis durch Indices unterschieden, so ist nach Clapeyron und Clausius

$$(1) \qquad (v_1 - v_2)\frac{dp}{dT} = \frac{\varrho}{T}; \qquad (2) \qquad (v'_1 - v'_2)\frac{dp'}{dT} = \frac{\varrho'}{T}.$$

Für das Maximum des Spannungsunterschiedes verschwindet die Aenderung von $p - p'$; es wird also

$$(3) \qquad \frac{v'_1 - v'_2}{v_1 - v_2} = \frac{\varrho'}{\varrho}.$$

In die bisher strengen Formeln werde jetzt eine weiterhin näher begründete Näherung durch die Annahme eingeführt, dass man dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze entsprechend setzen könne

$$(4) \qquad p(v_1 - v_2) = p'(v'_1 - v'_2) = RT.$$

Digitized by Google

Die Gleichungen (1), (2), (3) gehen dann über in

$$(5) \qquad \frac{d \log p}{d T} = \frac{\varrho}{R T^2}; \qquad (6) \qquad \frac{d \log p'}{d T} = \frac{\varrho'}{R T^2};$$

$$(7) \qquad \frac{p}{p'} = \frac{\varrho'}{\varrho}.$$

Bezeichnet T_0 die wenig über 0^0 liegende Temperatur, für die $p' = p$ wird, so ergiebt sich durch Subtraction von (5) und (6) nebst darauffolgender Integration

$$\log \frac{p}{p'} = -\int_{T_0}^{T} \frac{\varrho' - \varrho}{R T^2} d T$$

und durch Verbindung dieser Gleichung mit (7) schliesslich

$$(8) \qquad \log \frac{\varrho'}{\varrho} = -\int_{T_0}^{T} \frac{\varrho' - \varrho}{R T^2} d T.$$

Aus dieser Gleichung lässt sich die Lage des Maximums genügend scharf berechnen; zu diesem Zwecke sind die einzelnen in die Gleichung eingehenden Grössen näher zu untersuchen.

Die Grösse $\varrho' - \varrho$ ist die Schmelzwärme des Eises; sie möge mit σ bezeichnet werden. Die Aenderung dieser Grösse mit der Temperatur bei — wie wir hier ohne wesentlichen Fehler annehmen können — constantem Drucke ist gegeben durch

$$d \sigma = (C - C') d T,$$

falls C und C' die specifischen Wärmen des Wassers und Eises bei dem constanten, verschwindend kleinen Drucke sind.

Die numerischen Werthe von σ, C, C' in der Nähe von 0^0 sind — calorisch — gegeben durch

$$(9) \qquad \sigma_0 = 79{,}9; \quad C = 1: \quad C' = 0{,}474;$$

die Schmelzwärme wächst daher für jeden Grad um 0,526 oder 0,0066 ihres Werthes, fast ebenso schnell wie T^2; etwas genauer setzen wir

$$(10) \qquad \frac{\sigma}{T^2} = \frac{\sigma_0}{T^2} (1 - 0{,}0007\, t),$$

Digitized by Google

indem wir der Kürze wegen $t = T - T_0$ einführen. Die rechte Seite in Gleichung (8) erhält demnach den Werth

$$- \frac{\sigma_0}{R T_0^2} (1 - 0{,}0004\, t)\, t.$$

Zur Berechnung der hier auftretenden Grösse $\sigma_0 / R T_0^2$ schlagen wir zwei Wege ein.

Erstens verwandeln wir den obigen Werth von σ_0 durch Multiplication mit 41,34 (Atmosphäre als Druckeinheit) in mechanisches Maass und berechnen den Werth von R aus dem entsprechenden Werth für Kohlensäure, wie er aus Regnault's Beobachtungen folgt[1]), durch Reduction mit den neuesten Atomgewichten. Wir erhalten so

$$\frac{\sigma_0}{R T_0^2} = \frac{79{,}9 \,.\, 41{,}34 \,.\, 0{,}2200}{273^2} = 0{,}00975. \tag{11}$$

Zweitens formen wir den soeben berechneten Ausdruck mittels Gleichung (5) in

$$\frac{\sigma}{\varrho} \cdot \frac{d \log p}{d T} \text{ (bei } 0^0)$$

um. ϱ berechnen wir für 0^0 aus[2])

$$\varrho = \mathfrak{r} (\mathfrak{T} - T)^{\frac{1}{3}} \tag{12}$$

mit $\operatorname{Log} \mathfrak{r} = 1{,}9214$[3]), $\mathfrak{T} - T_0 = 365$ zu $\varrho_0 = 596{,}3$ (calorisch). Zur Berechnung des zweiten Factors bediene ich mich der Gleichung — in der t von 0^0 an gerechnet ist —

$$T \log p = 5{,}409\,(t - 100) - 0{,}508 \,.\, 10^{-8} \{(365 - t)^4 - 265^4\}. \tag{13}$$

Die Gleichung, welche nur zwei aus Spannungsbeobachtungen zu bestimmende Constanten enthält, stellt die besten Spannungsbeobachtungen zwischen 0^0 und 180^0 gut dar; aus ihr folgt

$$\frac{d \log p}{d T} = 0{,}07268 \text{ (bei } 0^0).$$

Demnach wird zweitens

$$\frac{\sigma_0}{R T_0^2} = \frac{79{,}9}{596{,}3}\, 0{,}07268 = 0{,}00974.$$

1) M. Thiesen, Wied. Ann. **24.** p. 483. 1885.

2) M. Thiesen, Sitzungsber. der Physik. Gesellsch. zu Berlin **16.** p. 80. 1897.

3) Ich bezeichne durchweg den natürlichen Logarithmus mit log, den gemeinen mit Log.

Digitized by Google

Die vollkommene Uebereinstimmung dieses Werthes mit dem obigen beweist die Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes bei 0° und macht die Annahme der Gültigkeit des Mariotte'schen Gesetzes, unter der Gleichung (5) abgeleitet wurde, wahrscheinlich.

Der in Gleichung (8) noch auftretende Werth von ϱ' ergiebt sich als Summe von ϱ und σ bei 0° gleich 676,2. Seine Aenderung mit der Temperatur bei 0° wird gleich

$$-0{,}545 + 0{,}526 = -0{,}019$$

für jeden Grad und ist für den vorliegenden Zweck zu vernachlässigen. Sie ist wesentlich kleiner als die Aenderung der Dichte des Eises mit der Temperatur; eine noch grössere Constanz folgt aus der Uebereinstimmung der von Regnault beobachteten specifischen Wärmen des Eises und des Dampfes.

Fasst man nun alles zusammen, so nimmt die Bedingungsgleichung (8) eine solche Form an, dass t einer sich nur langsam mit t ändernden Grösse gleich wird. Man findet daher leicht für t einen Näherungswerth und nach Berechnung der langsam variirenden Grösse für diesen Näherungswerth den genauen Werth von t. Die Ausführung der Rechnung ergiebt

$$-t = \frac{\log \frac{676{,}2}{602{,}7}}{0{,}00975 . 1{,}005} = 11{,}7^0. \tag{14}$$

Die Extrapolation der in die Rechnung eingegangenen Grössen erstreckt sich demnach nur auf wenige Grade und der berechnete Werth kann als recht sicher angesehen werden. Fischer[1]) ist in seinen Beobachtungen dieser Temperatur bereits so nahe gekommen, dass er wohl bei niederer Temperatur keinen merklich grösseren Unterschied zwischen der Spannung des gesättigten Dampfes über Eis und Wasser beobachtet hätte.

Wir gehen jetzt zu dem Versuch über, die Spannungen selbst, und zwar zunächst die Spannung des Dampfes über dem Eise zu berechnen. Aus Gleichung (6) ergiebt sich durch Integration, wenn wir die oben gefundene annähernde Constanz von ϱ' als eine vollständige ansehen,

$$\log \frac{p'}{p_0} = \frac{\varrho'}{R\, T_0}\, t \tag{15}$$

1) W. Fischer, Wied. Ann. 28. p. 400. 1886.

Digitized by Google

und wenn wir die oben gefundenen Werthe einsetzen und zum gemeinen Logarithmus übergehen

$$\text{Log}\,\frac{p'}{p_0} = 9{,}78\,\frac{t}{T}. \tag{16}$$

Der Werth von Log p_0 ergiebt sich aus Gleichung (13) gleich $-2{,}2198$ oder, falls wir jetzt zum Millimeter Quecksilber als Druckeinheit übergehen, zu $+0{,}6610$. Mit diesem Werthe sind mittels (16) die weiter unten folgenden Werthe von p' berechnet.

Für die Berechnung der Spannung des Dampfes über Wasser ist, um die Voraussetzungen dieses Aufsatzes beizubehalten, der Werth von ϱ aus (12) in (5) einzuführen. Das Resultat der Integration der gewonnenen Gleichung lässt sich zwar in endlicher Form ausdrücken, doch ist eine Reihenentwickelung vorzuziehen. Für höhere Temperaturen wird das Resultat jedenfalls unrichtig, da dann nicht mehr das Mariotte'sche Gesetz gilt, für sehr tiefe ist es ohne Interesse, da es hier nicht mehr gelingt, das Wasser flüssig zu erhalten; wir geben daher der Entwickelung die Form, welche für Temperaturen in der Nähe von 0^0 am passendsten scheint, nämlich

$$\log\frac{p}{p_0} = \frac{\varrho_0}{R\,T_0}\,\frac{t}{T}\left(1 - \frac{t}{6\,(\mathfrak{T} - T_0)} + \frac{3\,\mathfrak{T} - 5\,T_0}{18\,T_0\,(\mathfrak{T} - T_0)^2}\,t^2 - \ldots\right), \tag{17}$$

oder nach Einsetzen der numerischen Werthe

$$\text{Log}\,\frac{p}{p_0} = \frac{t}{T}\,(8{,}628 - 0{,}00394\,t + 0{,}000002\,t^2 - \ldots). \tag{18}$$

Nach dieser Formel sind die unten angeführten Werthe von p berechnet.

Wie vorhin angegeben, stellt die empirische Formel (13) sehr gut die Spannungsbeobachtungen bei höheren Temperaturen dar. Dieselbe für sehr tiefe Temperaturen anzuwenden, erscheint von vornherein misslich, da die Formel sich nicht gut mit der Annahme der Gültigkeit des Mariotte'schen Gesetzes vereinigen lässt. Immerhin ist es nöthig, zu untersuchen, inwieweit bei der Berechnung von p nach den beiden Formeln (13) und (18) die Continuität praktisch gewahrt ist. Wir bringen daher (13) in dieselbe Form wie (18) und finden

$$\text{Log}\,\frac{p}{p_0} = \frac{t}{T}\,(8{,}617 - 0{,}00406\,t + 0{,}000007\,t^2 - \ldots).$$

Digitized by Google

Der Unterschied zwischen den nach dieser und nach Formel (18) berechneten Werthen von p erreicht in der Nähe von $t = -13{,}6°$ ein Maximum von etwa 0,0016 mm Quecksilber. In Ansehung der Genauigkeit der bisher vorliegenden Spannungsbeobachtungen kann man daher beide Formeln für Temperaturen unter 0° als gleich ansehen.

Von den Annahmen, welche der Berechnung der folgenden Werthe zu Grunde liegen, ist wohl die Spannung bei 0° am unsichersten. Eine selbst recht genaue Neubestimmung bei niedrigen Temperaturen dürfte kaum etwas anderes als eine Verbesserung dieses Werthes ergeben, der aber natürlich zweckmässiger direct zu bestimmen ist. Die Werthe von p' für sehr niedrige Temperaturen sind für Fragen der kosmischen Physik von Interesse.

Spannung des gesättigten Wasserdampfes in Millimeter Quecksilber

bei	über Eis	über Wasser
$t = 0°$	$p' = 4{,}581$	$p = 4{,}581$
$t = -5$	$p' = 3{,}010$	$p = 3{,}162$
$t = -10$	$p' = 1{,}946$	$p = 2{,}145$
$t = -11{,}7$	$p' = 1{,}672$	$p = 1{,}873$
$t = -15$	$p' = 1{,}237$	$p = 1{,}432$
$t = -20$	$p' = 0{,}772$	$p = 0{,}939$
$t = -25$	$p' = 0{,}473$	$p = 0{,}604$
$t = -30$	$p' = 0{,}284$	
$t = -35$	$p' = 0{,}167$	
$t = -40$	$p' = 0{,}096$	
$t = -45$	$p' = 0{,}054$	
$t = -50$	$p' = 0{,}029$	
$t = -55$	$p' = 0{,}016$	
$t = -60$	$p' = 0{,}008$	
$t = -65$	$p' = 0{,}004$	
$t = -70$	$p' = 0{,}002$	
$t = -75$	$p' = 0{,}0009$	
$t = -80$	$p' = 0{,}0004$	

Friedrichshagen, den 12. Januar 1899.

(Eingegangen 14. Januar 1899.)

Digitized by Google

15. *Das Zeeman'sche Phänomen, die magnetische Circularpolarisation und die magnetische Doppelbrechung; von D. A. Goldhammer.*[1]

1. Die von Zeeman entdeckte neue Wirkung des Magnetismus auf die Emission des Lichtes ist man im allgemeinen geneigt als einen Einfluss magnetischer Kräfte auf die bewegten Ionen anzusehen. So gelang es Hrn. Zeeman selbst eine einfache Theorie zu entwickeln, „mittels welcher sich die von ihm entdeckten Erscheinungen erklären und zum Theil vorhersagen lassen"[2]; so versuchte auch Hr. Lorentz[3] die Frage zu beantworten, in welcher Weise die Schwingungszahlen eines leuchtenden Molecüles sich ändern müssen, falls das Molecül sich in einem homogenen Magnetfelde befindet. Es ergab sich dabei, dass die Aenderung der Spectrallinien auch viel complicirter sein kann, als es zunächst von Zeeman beobachtet wurde. Und wirklich fand sich diese Folgerung der Theorie durch die Beobachtungen von Preston, Michelson, H. Becquerel u. a. mehrfach bestätigt. Somit hat das neue magnetooptische Phänomen eine ganz abgesonderte Stelle in der Reihe anderer magnetooptischer Erscheinungen angenommen. Indem die letzteren durch eine Reihe fast gleichwerthiger elektromagnetischer Theorien bis auf die Einzelheiten erklärt worden sind, scheint es, als ob eine Theorie des Zeeman'schen Phänomens nur auf Grund gewisser Betrachtungen von ganz anderer „moleculärer" Natur aufgebaut werden könne. Es entsteht nun die Frage, ob dem wirklich so ist. Wäre es nicht möglich, die neu entdeckten Aenderungen in den Spectrallinien einer in ein magnetisches Feld gestellten Lichtquelle (Gas) in einen Zusammenhang mit den älteren magnetooptischen Erscheinungen zu bringen, ohne die Ionenbewegung zu Hülfe zu nehmen?

---

1) Vorgetragen auf der X. Versammlung russischer Naturforscher und Aerzte zu Kiew am 10. September 1898; für die Annalen neu bearbeitet.

2) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **63**. p. 278. 1897.

3) l. c.

Digitized by Google

Eine Beantwortung dieser Frage soll im Folgenden gegeben werden.

2. Bedeuten V_0 die Lichtgeschwindigkeit im freien Aether, D die Dielektricitätsconstante, $\varkappa$ den specifischen Widerstand irgend eines Körpers für die Periode T, und V die *complexe* Lichtgeschwindigkeit in demselben, so ist bekanntlich nach der elektromagnetischen Lichttheorie

$$\frac{V_0^2}{V^2} = D + i\frac{2T}{\varkappa}, \quad i = \sqrt{-1}. \tag{1}$$

Führen wir in diese Beziehung den reellen Brechungsexponenten N und den Absorptionscoefficienten K ein, so folgt

$$D = N^2 - K^2, \quad 2NK = \frac{2T}{\varkappa}$$

und daraus

$$2N^2 = \sqrt{D^2 + \frac{4T^2}{\varkappa^2}} + D, \quad 2K^2 = \sqrt{D^2 + \frac{4T^2}{\varkappa^2}} - D.$$

Dabei sind D, $\varkappa$ gewisse Functionen der Periode T, deren Form man aus einer Dispersionstheorie entnehmen kann.

Nun sehen wir unmittelbar, dass jede Aenderung in den Werthen von D, $\varkappa$, auf welche Weise auch dieselbe hervorgerufen werden mag, eine Aenderung von N bez. K zur Folge hat. Es seien ferner T_1, T_2, ... die Perioden der *selectiven* Absorption unseres Körpers. Offenbar sind dieselben nichts Anderes, als reelle und positive Wurzeln der Gleichung $\partial K / \partial T = 0$, da K für diese Werthe von T sein Maximum haben muss. Aendert sich aber durch irgend welche Ursache D, $\varkappa$ in D', $\varkappa'$, also auch N, K in N', K', so bekommen wir auch eine andere Bedingung für die maximale Absorption und zwar $\partial K' / \partial T = 0$. Die reellen und positiven Wurzeln dieser Gleichung sind natürlich von den Werthen T_1, T_2, ... im allgemeinen verschieden; es kann sogar die Zahl derselben verschieden ausfallen.

Wir sind dadurch berechtigt, den folgenden Satz von ganz allgemeiner Bedeutung aufzustellen:

Jede Aenderung in den elektrischen Eigenschaften eines Körpers hat zur Folge eine Aenderung in der Lage bez. auch in der Zahl der Spectrallinien des Absorptionsspectrums des Körpers.

Die Kirchhoff'sche Beziehung zwischen der Absorption und Emission des Lichtes erlaubt uns sofort, denselben Satz auch für die Emissionsspectra zu wiederholen.

Digitized by Google

Es ist selbstverständlich, dass die oben erwähnte Erscheinung nur dann scharf ausgeprägt sein kann, wenn die Perioden T_1, T_2, ... untereinander genügend verschieden sind, wenn also der Körper ein Linienspectrum besitzt; in einem Bandenspectrum muss die Erscheinung verwaschen sein, für ein continuirliches Spectrum hat offenbar der Satz keinen Sinn.

Wir sehen daraus, dass der aufgestellte Satz hauptsächlich nur für Gase eine Geltung hat, und in der That ist eine Einwirkung des Druckes, der Temperatur und dgl. auf die Gasspectra allgemein bekannt.

3. Wenden wir uns jetzt zur Erscheinung der Magnetisirung der Gase. Während ein Einfluss des Magnetismus auf den elektrischen Widerstand von festen Körpern (Bi, Sb, Te, Fe, Ni, Co) mehrfach studirt worden ist, sind für Gase nur wenige, meines Wissens von Boltzmann herrührende Versuche angestellt worden; es ergab sich dabei, dass der elektrische Widerstand der Gase beim Magnetisiren unter Umständen verzehnfacht werden kann.[1]) Eine so grosse Aenderung des Widerstandes, ohne eine entsprechende, wenn auch nicht so grosse Aenderung in $\varkappa$, wäre wohl unverständlich. Wir sehen also, dass ein Einfluss des Magnetismus auf N und K der Gase à priori sehr wahrscheinlich ist; ist es aber so, so wäre daraus, nach dem oben angeführten Satze, auch auf die Möglichkeit der Existenz eines dem Zeeman'schen analogen Phänomen zu schliessen.

Nun unterscheidet sich das Zeeman'sche Phänomen von den anderen Einwirkungen auf die Gasspectra durch eine Reihe von ganz eigenthümlichen Polarisationsverhältnissen. Wir wollen untersuchen, in welcher Weise auch diese vom Standpunkte der üblichen Theorie magnetoptischer Erscheinungen erklärt werden können.

4. Betrachten wir ein Gas zwischen den Polen eines Elektromagneten und benutzten wir zunächst nur die Richtung der Kraftlinien. Vor der Magnetisirung ist die complexe Lichtgeschwindigkeit des Körpers V, gegeben durch die Gleichung (1). In Folge der Magnetisirung wird der Körper aeolotrop und bekommt die Eigenschaft, in der Richtung der

1) L. Boltzmann, Wied. Ann. **31.** p. 789. 1887. Vgl. auch Winkelmann, Physik **2.** III. p. 336.

Digitized by Google

Kraftlinien nur circularpolarisirte Strahlen fortzupflanzen, und zwar mit verschiedener Geschwindigkeit

$$V_r^2 = V^2 + q, \quad \text{bez.} \quad V_l^2 = V^2 - q,$$

je nachdem der Lichtstrahl rechts oder links circularpolarisirt ist. Dabei bedeutet auch q eine complexe Grösse, die der Magnetisirung proportional ist.[1]) Setzen wir $q/V^2 = \psi$, so folgt für die beiden Polarisationen

$$\frac{V_0^2}{V_r^2} = \left(D + i\frac{2T}{\varkappa}\right) : (1 + \psi), \quad \frac{V_0^2}{V_l^2} = \left(D + i\frac{2T}{\varkappa}\right) : (1 - \psi)$$

und für die beiden Absorptionscoefficienten in erster Annäherung

$$2K_r^2 = 2K^2 + \omega, \qquad 2K_l^2 = 2K^2 - \omega,$$

worin ω eine Function von T, D, $\varkappa$ und der Magnetisirung bedeutet.

Wir schliessen daraus, dass die Bedingungen für die maximale Absorption des rechten Strahles ($\partial K_r/\partial T = 0$) und des linken ($\partial K_l/\partial T = 0$) zu den reellen und positiven Wurzeln führen werden, die von denjenigen der Gleichung $\partial K/\partial T = 0$ vollkommen verschieden ausfallen; mit anderen Worten: absorbirt ein Gas in natürlichem Zustande die Wellen der Perioden T_1, T_2, . . ., so absorbirt es nach dem Magnetisiren die rechtscircularpolarisirten Strahlen von den Perioden T_1^r, T_2^r, . . . und die linkscircularpolarisirten von den Perioden T_1^l, T_2^l, ... Das ist aber nichts Anderes, als das Zeeman'sche Phänomen, beobachtet durch Absorption, wie es zuerst W. König[2]) und später Righi[3]) vorgeschlagen haben.

Eine Anwendung des Satzes von Kirchhoff führt unmittelbar zu einem analogen Schlusse über den Einfluss des Magnetismus auf die Lichtemission der Gase, also zum Phänomen in der Form, wie es zuerst von Zeeman beobachtet wurde.

Man ersieht auch leicht die Möglichkeit, dass in gewissen Fällen die Spectrallinien gar nicht, oder in viel complicirterer Weise geändert werden können, als es z. B. bei Na-Dampf der Fall ist. Nur die Circularpolarisation bleibt für die Erscheinung charakteristisch.

1) D. A. Goldhammer, Wied. Ann. **46.** p. 71. 1892.
2) W. König, Wied. Ann. **62.** p. 240. 1897.
3) A. Righi, Compt. rend. **127.** p. 216. 1898.

Digitized by Google

5. Damit die Aenderung in den Perioden beim Magnetisiren bemerkbar wird, muss natürlich auch die Differenz in den Werthen V_r und V_l verhältnissmässig bedeutend sein; diese Differenz aber ist die Ursache der magnetischen Drehung der Polarisationsebene des Lichtes für die nicht absorbirten Strahlen. Wir haben also zu erwarten, dass in der Nähe der Absorptionslinien die Gase das Faraday'sche Phänomen in ziemlich starker Weise zeigen. Bekanntlich ist das wirklich der Fall, wie es neuerdings von Macaluso und Corbino[1]) gezeigt wurde.

Wir sehen also, dass der Unterschied zwischen dem neuen Zeeman'schen Phänomen und dem seit lange bekannten Faraday'schen kein principieller ist; dieselbe Aenderung in V hat jenes oder dieses Phänomen zur Folge, je nachdem eine selective Absorption, bez. Emission vorhanden ist, oder nicht.

6. Wenden wir uns zu den Erscheinungen, die in der zu den magnetischen Kraftlinien senkrechten Richtung beobachtet werden. Die übliche magneto-optische Theorie lässt in dieser Richtung nichts erwarten. Fällt aber die Widerstandsänderung der Körper beim Magnetisiren in der Richtung der Kraftlinien und senkrecht dazu verschieden aus, so liegt der Gedanke nahe, anzunehmen, dass *die Körper beim Magnetisiren auch doppelbrechend werden* in der Weise, dass die Richtung der Kraftlinien die Rolle der optischen Axe eines einaxigen Krystalles spielt. Eine solche Hypothese habe ich schon im Jahre 1887 ausgesprochen; auch die Ausgangsgleichungen meiner Theorie der magneto-optischen Erscheinungen[2]) Gleichung (11) sind ganz allgemein aufgestellt; es fehlten aber bisher vollkommen die experimentellen Ergebnisse, welche auf diese Doppelbrechung eine Andeutung geben könnten. Etwa im Jahre 1887 hatte Kundt einige Versuche über solche Doppelbrechung in elektrolytisch niedergeschlagenen, durchsichtigen Eisenschichten angestellt, aber ohne Erfolge.

Nehmen wir also an, dass in einem magnetisirten Gase senkrecht zu den Kraftlinien sich nur Lichtwellen fortpflanzen können, welche in der Einfallsebene, oder senkrecht dazu, pola-

1) D. Macaluso und O. M. Corbino, Rend. della R. Acc. dei Lincei 7. p. 293. 1898.

2) D. A. Goldhammer, l. c. p. 74.

Digitized by Google

risirt sind; die complexe Lichtgeschwindigkeit derselben sei verschieden.

Dann folgt unmittelbar, dass die beiden Wellen verschiedene Absorptionscoefficienten haben und dass daher auch die Perioden der maximalen Absorption für diese Wellen verschieden ausfallen; nach dem Gesetz von Kirchhoff gilt dasselbe auch für das Emissionsspectrum. Wir haben somit eine ganz allgemeine Erklärung des Zeeman'schen Phänomens in der den Kraftlinien senkrechten Richtung.

Auch hier ist nur charakteristisch die geradlinige Schwingung einiger Strahlen in der Richtung der Kraftlinien, der anderen senkrecht dazu; die Dublets u. dgl. sind eine Nebensache.

Auch hier ist es möglich, dass die Strahlen, deren Perioden nahe an derjenigen der maximalen Absorption liegen, eine relativ grosse Doppelbrechung erleiden, analog wie es früher mit der magnetischen Drehung der Polarisationsebene der Fall war.

In dieser Weise kann man sich denken, dass auch die von Cotton[1]) vorgeschlagene Methode der Beobachtung des Zeeman'schen Phänomens nicht das reine Phänomen zeigt, sondern vielleicht auch die von uns vermuthete Doppelbrechung.

Zum Schluss sei bemerkt, dass man auch in der Akustik ein dem Zeeman'schen analoges Phänomen kennt: man denke sich eine eiserne Saite, eine eiserne Platte, eine Stimmgabel. Eine Magnetisirung dieser Schallquellen hat eine Tonänderung des emittirten Schalles zur Folge.

Kasan, Anfang Januar 1899.

1) A. Cotton, Compt. rend. (2) **23**. p. 953. 1898.

(Eingegangen 4. Februar 1899.)

Anmerkung bei der Correctur. Die beiden circular polarisirten Strahlen, die sich in der Richtung der Kraftlinien fortpflanzen, werden verschieden absorbirt. Man hat es daher hier streng genommen nicht mit einem Faraday'schen Phänomen zu thun, sondern mit einem complicirteren Fall der Polarisation. Vgl. die vor kurzem publicirte Notiz von Macaluso und Corbino (Rend. della R. Acc. dei Lincei **8**. p. 38. 1899).

Digitized by Google

16. *Bemerkungen zur kinetischen Theorie mehratomiger Gase und über das Gesetz von Dulong und Petit; von F. Richarz.*

Im Folgenden möchte ich einige Bemerkungen machen über die beiden obengenannten Gegenstände in Anknüpfung an zwei frühere von mir über sie veröffentlichte Abhandlungen[1]), und veranlasst durch zwei Arbeiten von Hrn. H. Staigmüller[2]); insbesondere auch um das Verhältniss des Inhaltes seiner und meiner Veröffentlichungen klar hervortreten zu lassen.

I. Zur kinetischen Theorie mehratomiger Gase.

Je nach der Art der Fragestellung muss eine solche Theorie grosse Verschiedenheit in der Behandlungsweise zeigen.

Erstens kann man fragen: welches ist das Wirkungsgesetz und welches die Grösse der Kräfte, welche frei bewegliche Atome zu stabilen Molecülen vereinigen? Solche Betrachtungen führen z. B. nach Boltzmann zur Theorie der Dissociation: aus ihnen kann man auch, wie ich l. c. gezeigt habe, die Bedingungen der Stabilität der Molecüle ableiten, und findet sie in Uebereinstimmung mit experimentellen Daten.

Zweitens kann man von vornherein die Vereinigung der Atome zu stabilen Molecülen voraussetzen. Das thut z. B. Hr. Boltzmann in vielen anderen seiner Untersuchungen; in meiner früheren Arbeit wird diese Voraussetzung immer dann gemacht, wenn der Virialsatz auf die intramoleculare Bewegung angewandt wird; und Hr. Staigmüller legt diese Stabilität a limine seinen Betrachtungen zu Grunde, indem er noch die specielle Annahme hinzufügt, dass alle intramolecularen Bewegungen als Sinusbewegungen bez. aus solchen zusammengesetzt angesehen werden können. Je nach der Anzahl der voneinander unabhängigen Variabeln, welche die Bewegung eines Molecüles bestimmen, kann Hr. Staigmüller nun ohne

1) F. Richarz, Wied. Ann. **48.** p. 467 u. p. 708. 1893.
2) H. Staigmüller, Wied. Ann. **65.** p. 655 u. p. 670. 1898.

Digitized by Google

Wahrscheinlichkeitsüberlegungen Werthe für das Verhältniss $\varkappa$ der beiden specifischen Wärmen berechnen.

Wenn Hr. Staigmüller die Temperatur als durch die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle gegeben ansieht, so kann dies geschehen, solange es sich nur um Gase handelt, da nach Boltzmann die kinetische Energie eines Atomes gleich ist derjenigen der fortschreitenden Bewegung eines Molecüles. Sobald man aber auch andere Aggregatzustände in Betracht zieht, muss man vielmehr nach den Untersuchungen der Herren Boltzmann, Clausius und Helmholtz über die mechanischen Analogien des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie die mittlere lebendige Kraft eines *Atomes* als das Maass der Temperatur nehmen; nur *diese* hat für alle Atome verschiedener Substanzen beliebigen Aggregatzustandes bei gleicher Temperatur denselben Werth.

Dagegen ist der Druck durch die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der Gasmolecüle gegeben, und dass dieses Resultat auch für mehratomige Gase gilt, habe ich l. c. p. 470 und 471 durch Anwendung des Virialsatzes sowohl auf die fortschreitende als auf die intramoleculare Bewegung gezeigt. Wie wesentlich jene Unterscheidung ist, zeigt folgende einfache Ableitung eines oben bereits erwähnten Boltzmann'schen Resultates, welche ich bei Gelegenheit einer gemeinverständlichen Darstellung des Satzes vom Virial und seiner Anwendung in der kinetischen Theorie der Materie gegeben habe.[1])

Durch doppelte Anwendung des Virialsatzes folgt, dass das anderthalbfache Product aus Druck und Volumen gleich ist der in letzterem enthaltenen kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung aller Molecüle. Da nach Avogadro bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die Zahl der Molecüle in einem Cubikcentimeter für alle Gase dieselbe ist, so folgt, dass alsdann auch jederlei Molecül dieselbe mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung hat. Jetzt soll ein mehratomiges Gas mit einem einatomigen, etwa mit Quecksilberdampf, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur verglichen werden. Wegen der Druckgleichheit muss die mittlere

1) F. Richarz, Naturw. Rdsch. 9. p. 224. Spalte 2. 1894.

Digitized by Google

lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung jeder der mehratomigen Gasmolecüle derjenigen eines Quecksilbermolecüles gleich sein; wegen der Temperaturgleichheit muss die mittlere gesammte lebendige Kraft (Theilnahme an der fortschreitenden plus intramolecularen Bewegung) eines Atomes des mehratomigen Molecüles derjenigen eines Quecksilberatomes gleich sein. Bei einem einatomigen Gase sind aber fortschreitende Bewegung eines Molecüles und Gesammtbewegung eines Atomes identisch. Also muss auch bei einem mehratomigen Gasmolecül die gesammte mittlere lebendige Kraft *eines* Atomes der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Molecüles gleich sein. Diese einfache Ableitung des Boltzmann'schen Resultates ist nur möglich, wenn man daran festhält, dass die lebendige Kraft eines *Atomes* das Maass der Temperatur ist.

II. Ueber das Gesetz von Dulong und Petit.[1])

Mit der Voraussetzung, dass die gesammte Bewegung der Atome fester Körper in pendelartigen Schwingungen um eine Lage stabilen Gleichgewichts besteht, erhält Hr. Staigmüller vollkommene Gleichheit von mittlerer potentieller und kinetischer Energie eines Atomes und damit ohne weiteres eine allgemeine Gültigkeit des Gesetzes von Dulong und Petit. Die Ableitung dieses Gesetzes unter Anwendung des Virialsatzes, wie ich sie in der zweiten meiner oben erwähnten Abhandlungen gegeben habe, ohne dass von vornherein die Voraussetzung von Sinusbewegungen gemacht wird, lässt zugleich erkennen, bei welchen Elementen Abweichungen vom Gesetze zu erwarten sind, und dass bei eben diesen auch die specifische Wärme in erheblicherem Maasse von der Temperatur abhängen muss, wie man bekanntlich durch die Versuche von Hrn. H. F. Weber weiss. Ich vermuthe fast, dass Hrn. Staigmüller diese zweite Arbeit von mir entgangen ist. In Theil IV derselben habe ich in Worten, unter Vermeidung aller Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, eine Beziehung abgeleitet, welche man nur in Zahlen auszudrücken braucht, um den constanten Werth der Atomwärme der festen Elemente zu erhalten. Es heisst dort:

1) Vorgelegt in der Sitzung der Deutschen Physik. Gesellsch. vom 3. Februar d. J.

Digitized by Google

„Wenn ein Gas aus isolirten Atomen besteht, wie Quecksilberdampf, so besteht die Energie der ihm zugeführten Wärme lediglich in der lebendigen Kraft. Gehört dasselbe Element im festen Zustande zu denjenigen, welche dem Gesetze von Dulong und Petit gehorchen, so ist dann die Energie nach den auf p. 712 abgeleiteten Werthen gleich der mittleren lebendigen Kraft plus der ebenso grossen mittleren potentiellen Energie. Nun ist die mittlere lebendige Kraft unabhängig vom Aggregatzustande, nur proportional der absoluten Temperatur. Also folgt, dass die Atomwärme und auch die specifische Wärme bei constantem Volumen für dasselbe Element als Gas, wenn seine Molecüle aus einzelnen Atomen bestehen, halb so gross ist als im starren Zustande. Dies ist in der That bei Quecksilber der Fall.“[1])

Um diese Schlussfolgerung in Zahlen auszudrücken und mit den bekannten Formeln für die specifischen Wärmen der Gase zu combiniren, kann man anknüpfen an die aus dem ersten Hauptsatze folgende Gleichung[2]) für die Differenz der beiden specifischen Wärmen:

$$c_p - c_v = \frac{0{,}0691}{d},$$

wo d die Dichtigkeit des betrachteten Gases, bezogen auf Luft, gleich 1. Für ein einatomiges Gas, wie Quecksilberdampf, ist nach Kundt und Warburg $c_p = (5/3) . c_v$; also

$$c_v = \frac{3 . 0{,}0691}{2\,d}.$$

Bezeichnet man mit A das Atomgewicht des Gases, mit M_l das mittlere Moleculargewicht der Luft ($= 2.14{,}5$), so ist nach dem Avogadro'schen Gesetz

$$d = A / M_l = A / 2 . 14{,}5,$$

mithin:

$$A . c_v = 3 . 0{,}0691 . 14{,}5 = 3{,}006$$

die Atomwärme eines einatomigen Gases. Nennt man die specifische Wärme bei constantem Volumen derselben Substanz im festen Zustande C_v, so ist, wie oben recapitulirt, $C_v = 2\,c_v$; also:

$$A . C_v = 6{,}012.$$

1) Lothar Meyer, Moderne Theorien. p. 109. 1884.

2) Clausius, Mechan. Wärmetheorie. I. 2. § 6. p. 58. Gleichung (32).

Digitized by Google

Die Ableitung von Hrn. Staigmüller nimmt den Umweg über eine von ihm als Wärmedimension bezeichnete Grösse ϑ; vorstehende zahlenmässige Formulirung der oben citirten Ueberlegung ist davon frei.

Die experimentell bei festen Körpern bestimmte specifische Wärme ist die bei constantem Druck C_p. Um daher auf die Atomwärme zu kommen, wie sie aus den Versuchen angegeben wird, ist unser obiger theoretischer Werth noch mit $K = C_p / C_v$ zu multipliciren. Wie in Abschnitt II meiner früheren Arbeit angegeben, hat für Silber, Eisen, Kupfer, Platin, Gold, Aluminium, Blei, Zink K Werthe von 1,01 bis 1,04. Demnach würde

$$A \,.\, C_p = 6{,}072 \text{ bis } 6{,}252.$$

Verschiedenheiten von K können zwar kleine Abweichungen vom Mittelwerth der Atomwärme ergeben; sie können aber nicht erklären, dass sie für manche Substanzen nicht grösser, sondern noch kleiner als 6 wird, und zwar zum Theil bekanntlich bedeutend kleiner. Eine Erklärung dieser grossen Abweichungen habe ich in Abschnitt III jener Arbeit zu geben versucht.

Greifswald, Physikal. Institut, im Januar 1899.

(Eingegangen 29. Januar 1899.)

Digitized by Google

17. *Die Magnetisirungszahl des Wassers; von G. Jäger und St. Meyer.*

Neuerliche Messungen haben vor kurzem[1]) an einem modificirten Apparate vom Typus, wie wir ihn früher beschrieben haben[2]), uns unsere für die Magnetisirungszahl des Wassers früher gefundene, von den Resultaten anderer Beobachter abweichende Zahl wieder ergeben.

Gerade so nun, wie man nach verschiedenen Beobachtungsmethoden verschiedene Werthe für die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit erhielt, könnten ja aber auch nach den Methoden, die einerseits die Herren G. Quincke, H. du Bois und J. Königsberger, andererseits wir anwandten, für den Susceptibilitätscoefficienten constante Unterschiede auftreten.

Um dies sicher zu stellen, bestimmten wir deshalb die Magnetisirungszahl des Wassers noch nach zwei anderen Methoden.

A. Messungen mittels der Waage.

Das k. k. physikalische Institut in Wien besitzt eine vollständig eisenfreie Waage, die sich, wie wir fanden, ausgezeichnet zur Messung selbst sehr kleiner Magnetisirungszahlen eignet.

An Stelle der einen Waagschale wurde für unsere Beobachtungen ein sehr dünnwandiges, beiläufig 30 cm langes, unten zugeschmolzenes Glasrohr angebracht, dessen unteres Ende gerade in die Mitte des Magnetfeldes zu stehen kam.

Der magnetische Zug auf das Glasrohr und Aufhängesystem wurde zuerst allein bestimmt, dann die Glasröhre ganz mit Wasser gefüllt, die Waage äquilibrirt, der Magnet erregt und der Auftrieb durch entsprechende Gewichtsentnahme auf der anderen Waagschale gemessen.

Um uns davon zu überzeugen, dass das Feldstärkenquadrat, mit dem der Magnet auf das ausserhalb des Feldes befindliche Ende des Wassercylinders wirkt, neben demjenigen zwischen

1) G. Jäger u. St. Meyer, Wied. Ann. **67**. p. 427. 1899.

2) G. Jäger u. St. Meyer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (2a) **106**. p. 595.

Digitized by Google

den Polen zu vernachlässigen sei, gossen wir Wasser in der Höhe von etwa 8 cm ab, ohne dass dabei eine Aenderung des Auftriebes constatirt werden konnte. Ja wir überzeugten uns mittels einer Wismuthspirale, dass erst in der Entfernung von 12 cm von der Mitte der Magnetpole das Quadrat der magnetischen Intensität 1 Proc. von dem des Feldes zwischen den Polen betrug. Auch erwies sich das letztere vollkommen homogen, da wir dadurch, dass wir das Rohrende je um 1 cm über und unter die Mitte des Feldes brachten, keine Unterschiede des magnetischen Druckes erhielten.

Bei dieser Art der Messung erhält man den Druck auf die Endfläche. Um denselben auf die Einheit zu reduciren, muss man also den Querschnitt des inneren Röhrencylinders genau bestimmen, was wir durch Auswägen mit Quecksilber thaten. So ergab sich z. B. für ein Rohr und eine Entfernung a vom zugeschmolzenen Ende der Querschnitt q:

a	q
25,2 cm	1,560 cm²
19,2	1,546
13,6	1,530
8,7	1,525
3,5	1,508

Es ändert sich also das Caliber des Rohres so wenig, dass wir es innerhalb des homogenen Feldes als einen Cylinder vom Endquerschnitt 1,50 cm² annehmen können. Aehnlich war es bei den zwei anderen benutzten Röhren.

Wir fanden bei der Röhre I mit dem Endquerschnitt 0,95 cm² bei 15° Celsius:

Gewicht des leeren Glasrohres, für $M^2 = 0$ [1]	11,700 g
$10^{-6} . M^2 = 289$ (C.G.S.)	11,703
Magnetischer Zug auf das Glasrohr	+ 0,003
Gewicht des mit destillirtem Wasser gefüllten Rohres:	
$M^2 = 0$	40,1655
$10^{-6} . M^2 = 287{,}5$ (C.G.S.)	40,0745
Magnetischer Zug	− 0,091

Magnetischer Zug auf den Wassercylinder bei $10^{-6} . M^2 = 287{,}5$ (C.G.S.)

$$p = -0{,}091 - 0{,}003 = -0{,}094 \text{ g.}$$

1) Wir bezeichnen das Quadrat der Feldstärke bei unerregtem Magnetismus mit 0 neben demjenigen, wenn das Feld erregt ist, indem wir den remanenten Magnetismus vernachlässigen.

Digitized by Google

Dies ergiebt aus $\varkappa = \frac{2gp}{M^2 . q}$, ($g = 981$ cm, $q =$ Querschnitt des Rohres in cm^2)

$$\varkappa = -0{,}675 . 10^{-6}.$$

Für das Glasrohr II mit dem Endquerschnitt $q = 1{,}50$ cm^2 ergab sich bei 16° Celsius

Gewicht des leeren Rohres: $M^2 = 0$	14,771 g
$10^{-6} . M^2 = 289$ (C.G.S.)	14,749
Magnetischer Zug auf das leere Glasrohr	− 0,022
Gewicht des mit destillirtem Wasser gefüllten Glasrohres:	
$M^2 = 0$	58,410
$10^{-6} . M^2 = 288$ (C.G.S.)	58,242
Magnetischer Zug	− 0,168

Magnetischer Zug auf den Wassercylinder bei $10^{-6} M^2 = 288$ (C.G.S.)

$$p = -0{,}168 + 0{,}022 = -0{,}146 \text{ g},$$

woraus sich $\varkappa = -0{,}665 . 10^{-6}$ bestimmt.

Für das Glasrohr III mit dem Endquerschnitt 1,51 cm^2 fanden wir bei 15° Celsius:

Gewicht des leeren Glasrohres für $M^2 = 0$	14,275 g
$10^{-6} . M^2 = 291$ (C.G.S.)	14,254
Magnetischer Zug	− 0,021
Gewicht des mit destillirtem Wasser gefüllten Rohres:	
$M^2 = 0$	57,074
$10^{-6} . M^2 = 290$ (C.G.S.)	56,907
Magnetischer Zug	− 0,167

Magnetischer Zug auf den Wassercylinder bei $10^{-6} M^2 = 290$ (C.G.S.)

$$p = -0{,}167 + 0{,}021 = -0{,}146 \text{ g},$$

woraus folgt $\varkappa = -0{,}656 . 10^{-6}$.

Alle hier angegebenen, mit der Waage unmittelbar bestimmten Gewichte sind nicht Mittel, sondern direct gemessene Werthe, da sich bei viermaliger Wägung immer dieselben Zahlen ergaben.

Ein messbarer Unterschied zwischen destillirtem Wasser und solchem aus der Wiener Hochquellenwasserleitung war nicht zu finden[1]), das $\varkappa$ des letzteren bestimmte sich zu $-0{,}661 . 10^{-6}$.

1) Auch Hr. Königsberger konnte keine Verschiedenheit des $\varkappa$ für destillirtes Wasser und Freiburger Leitungswasser finden. Wied. Ann. **66.** p. 704. 1898.

Digitized by Google

Um auch Vergleichsdaten zu paramagnetischen Lösungen zu erhalten, haben wir eine Lösung von Manganchlorid ($MnCl_2$) und eine von Eisenchlorid ($FeCl_3$) untersucht.

Es ergab sich bei 15° C. für Manganchlorid:

Magnetischer Zug auf die Glasröhre II allein bei $10^{-6} . M^2 = 289$ (C.G.S.)		− 0,021 g
Gewicht der Glasröhre, gefüllt mit einer Lösung von $MnCl_2$ vom specifischen Gewicht $\gamma_{15^\circ} = 1{,}160$, Procentgehalt 16,8 Proc., Zahl der im Liter gelösten Grammolecüle g-Mol. = 1,55	bei $M^2 = 0$	65,75
	$10^{-6} . M^2 = 289$ (C.G.S.)	70,33
Magnetischer Zug		+ 4,58
Magnetischer Zug auf den $MnCl_2$-Cylinder		$p = + 4{,}60$

woraus folgt $\varkappa = + 20{,}8 . 10^{-6}$.

Für Eisenchlorid war

Gewicht der Glasröhre II, gefüllt mit einer Lösung von $FeCl_3$ vom specifischen Gewicht $\gamma_{17{,}5^\circ} = 1{,}443$, Procentgehalt 42,2 Proc., Zahl der im Liter gelösten Grammmolecüle g-Mol. = 3,76	bei $M^2 = 0$	77,61
	$10^{-6} . M^2 = 287{,}5$	88,08
Magnetischer Zug		10,47
Magnetischer Zug auf den $FeCl_3$-Cylinder		$p = + 10{,}49$

Daraus berechnet sich $\varkappa = + 47{,}47 . 10^{-6}$.

Beide Werthe stimmen sehr gut in die diesbezüglichen Curven unserer früheren Messungen.[1])

B. Messungen aus Durchflusszeiten.

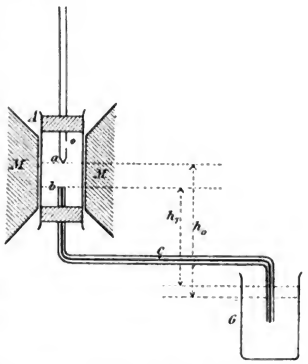
Da die relativen Werthe des $\varkappa$ zwischen Wasser und Eisenchloridlösung aus den früheren Messungen sicher gestellt waren, handelte es sich für uns bei dieser Methode bloss darum, für eine concentrirte Lösung von $FeCl_3$ den absoluten Werth zu bestimmen.

Dazu wurde ein cylindrisches Glasrohr (A) (vgl. Figur, p. 711) das eben noch im Felde Platz hatte, zwischen die Pole des Magneten gebracht. Dasselbe ist an beiden Enden mit Korken verschlossen. Durch den unteren reicht eine Capillare c, die zweimal rechtwinkelig umgebogen in einer Entfernung von beiläufig 20 cm zum cylindrischen Glase G

1) G. Jäger u. St. Meyer, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. zu Wien (2a) 106. p. 630 und 639.

Digitized by Google

führt, welches die Lösung enthält. Der obere Kork trägt ein in eine Spitze *a* ausgezogenes, abgeschmolzenes Glasrohr mit einer seitlichen Oeffnung *o*.



Zum Versuche wird die Lösung bis über das Ende *a* aufgesaugt und nun die Durchflusszeit beobachtet, welche vom Abreissen der Flüssigkeit bei *a* bis zum Verschwinden bei *b* gemessen wird. Die derartig beobachteten Zeiten weichen noch nicht um 1 Proc. ihres Werthes von einander ab.

Die Triebkraft für die durchfliessende Lösung ist bei ausgeschalteten Magneten lediglich der hydrostatische Druck, bei vorhandenem Magnetfelde vermindert sich dieser Druck um den magnetischen Zug p. Die Höhe dh, um welche die Flüssigkeit im Rohr A fällt, ist also proportional der Zeit dt und dem hydrostatischen Druck $\varrho . h$ (ϱ = Dichte). so dass wir ohne Magnetfeld die Gleichung erhalten

$$dh = - c . \varrho h dt$$

(c = const.). Ist hingegen das Feld vorhanden, so wird die Gleichung

$$dh = - c(\varrho h - p) dt.$$

Aus diesen beiden Gleichungen erhält man für den in Grammgewichten gemessenen Druck, wenn wir die Durchflusszeit ohne Magnetfeld t, mit Magnetfeld t' nennen und $t'/t = \tau$ setzen,

$$p = \varrho \frac{h_1 h_0^\tau - h_0 h_1^\tau}{h_0^\tau - h_1^\tau}.$$

Der Anfangs- und Endwerth der Druckhöhe h (h_0 und h_1) wurde mit dem Kathetometer gemessen, die Durchflusszeiten wurden mit einer $^1/_5$ Sec. angebenden Uhr mit Arretirung bestimmt.

Die Messungen ergaben mit derselben Lösung vom specifischen Gewichte 1,44, deren Susceptibilitätscoefficient mit der

Digitized by Google

Waage gemessen worden war, im Mittel bei einem mittleren Feldstärkenquadrat $M^2 = 285.10^6$ (C.G.S.)

aus 5 Messungen $t = 183{,}8$ Sec.
aus 6 Messungen $t' = 343{,}2$

h_0 war 10,73 cm, $h_1 = 9{,}75$ cm.

Daraus berechnet sich $\varkappa = 47{,}1.10^6$, während wir mit der Waage $\varkappa = 47{,}5.10^6$ gefunden haben. Die Uebereinstimmung ist eine vorzügliche, betragen doch die Abweichungen nicht ganz 1 Proc.

Benutzen wir nun die Verhältnisszahl zwischen dieser Lösung und Wasser, wie sie die Waage ergiebt, so resultirt für das Wasser, reducirt auf 0°, $\varkappa = -0{,}686.10^6$.

Im Folgenden geben wir noch eine Zusammenstellung aller von uns für das Wasser gefundenen Werthe, und zwar mittels des Temperaturcoefficienten von 0,0016 auf 0° reducirt.

Nach der Compensationsmethode unserer ersten Mittheilung[1]	$\varkappa = -0{,}69 .10^{-6}$
Nach derselben Methode mit verändertem Apparate[2]	$-0{,}687.10^{-6}$
Mittels der Waage gemessen (Glasrohr I)	$-0{,}699.10^{-6}$
(Glasrohr II)	$-0{,}691.10^{-6}$
(Glasrohr III)	$-0{,}680.10^{-6}$
Mittels der Ausflusszeit unter Zugrundelegung des Verhältnisses von Eisenchlorid zu Wasser (beide mittels der Waage in Glasrohr II bestimmt)	$-0{,}686.10^{-6}$

Im Mittel aus allen diesen Messungen

$$\varkappa = -0{,}689\,(1 - 0{,}0016\,t).10^{-6}.$$

Es hat sich also die von uns in unserer I. Mittheilung beschriebene und benutzte Methode zur Bestimmung der Magnetisirungszahlen in jeder Hinsicht bewährt, wofür wir in jüngster Zeit noch einen Beleg durch eine Angabe in der Arbeit des Hrn. E. Seckelson[3] erhielten. Dieser hat Feldstärkenbestimmungen nach der Stenger'schen Methode und

1) G. Jäger u. St. Meyer, Sitzungsber. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Wien (2a) **106.** p. 595. Ueber die Correctur hierzu Wied. Ann. **67.** p. 429. 1899.

2) G. Jäger u. St. Meyer, Wied. Ann. **67.** p. 428. 1899.

3) E. Seckelson, Wied. Ann. **67.** p. 43. 1899.

Digitized by Google

mittels der Magnetisirungszahl des Maganchlorids ($MnCl_2$)[1]), die den Angaben des Hrn. G. Quincke entnommen ist, gemessen. Betrachtet man die grösste Feldstärke, so ergiebt dieselbe nach der Stenger'schen Methode 5450 (C.G.S.), nach der Steighöhenmethode 5260 (C.G.S.). Es ist auffallend, dass man, wenn man statt der dort angegebenen Magnetisirungszahl des $MnCl_2$ diejenige setzt, die sich aus unseren Messungen bei gleicher Concentration ergiebt, statt 5260 (C.G.S.) 5460 (C.G.S.) erhält, welcher Werth völlig mit dem nach der Stenger'schen Methode gefundenen übereinstimmt.

Wien, k. k. physik. Inst. d. Univ., Januar 1899.

1) Die dort befindliche Angabe des specifischen Gewichtes auf 4 Decimalen ohne Temperaturangabe erscheint unverständlich. Wir haben angenommen, dass sich dieselbe auf 15° C. beziehe.

(Eingegangen 7. Februar 1899.)

Digitized by Google

18. *Dauer gewisser Vorgänge an der Kathode; von E. Wiedemann.*

Bringt man in ein schwach gedämpftes Hochfrequenzfeld eine Entladungsröhre mit oder ohne Elektroden, so zeigen sich auf beiden Seiten derselben reine Kathodenerscheinungen ohne eine Darüberlagerung von positiven Gebilden. Man kann nach H. Ebert und E. Wiedemann daraus schliessen, dass die negativen Vorgänge von einer Halbschwingung bis zur nächsten (also etwa 10^{-6} sec) anhalten und dadurch das Auftreten der positiven hindern. Nach Beobachtungen von O. Lehmann am Wechselstromlichtbogen und von H. Ebert in relativ langsam wechselnden Hochfrequenzfeldern und älteren am Inductorium müssen der negativen Entladung entsprechende Veränderungen der Gase noch viel länger bestehen bleiben.

Unentschieden ist die Frage, ob *das an der Kathode vorhandene grosse Potentialgefälle, durch das die Ablenkung der Kathodenstrahlen (Deflexion) hervorgerufen wird, auch längere Zeit bestehen bleibt.*

Versuche ergaben mir ein negatives Resultat.

Nach mannichfachen Vorversuchen erwies sich die folgende Anordnung als die zweckmässigste.

Die Fig. 1 giebt einen horizontalen Schnitt derselben. G ist eine Glaskugel (vgl. auch Fig. 2) von ca. 6 cm Durchmesser, in derselben ist ein 0,4 cm weites, dünnwandiges Glasrohr g von oben eingekittet. K_1 und K_2 sind die 3 cm grossen Kugeln eines Funkenmikrometers, sie bilden die Enden eines Lecher'schen Drahtsystems oder des secundären Stromkreises der Ebert'schen Anordnung für schnelle elektrische Schwingungen und stehen 3,8 cm voneinander ab. In g kann man einen Metalldraht d (Fig. 2) mehr oder weniger tief einschieben und ihn entweder mit K_1 oder K_2 verbinden.

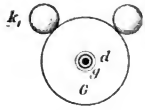


Fig. 1.

Digitized by Google

Ist zunächst g isolirt und der Druck des Gases in G hinlänglich tief, so entstehen an den K_1 und K_2 diametral gegenüberliegenden Stellen grüne Fluorescenzflecke, die von scharf begrenzten Schatten von g durchzogen sind. Nun verbindet man den Draht d etwa mit K_1 und schiebt ihn allmählich in g hinein.

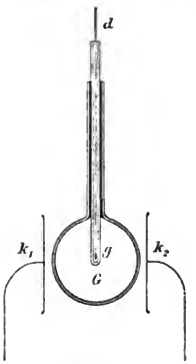


Fig. 2.

Der von den von K_2 ausgehenden Strahlen erzeugte Schatten wird verbreitert und zwar allmählich von oben nach unten, in dem Maasse, wie der Draht vorrückt. *Die an dem Glasrohr entstehende Kathode wirkt deflectorisch.*

Der von den Strahlen von K_2 entworfene Schatten bleibt scharf und unverbreitert. Hieraus folgt, *dass zu der Zeit, wo K_2 Kathode wird, das von der vorhergehenden Oscillation an dem Glasstab g hervorgerufene Kathodengefälle verschwunden ist.*

Der Versuch gelingt, wenngleich etwas schwieriger, wenn man in g etwas Wasser füllt; taucht d tief in dasselbe ein, während es mit K_1 oder K_2 verbunden ist, so sind meist die Deflexionen so stark und das ganze Bild so verwaschen, dass die Erscheinung nicht deutlich zu erkennen ist; nur wenn d eben die Wasserfläche berührt, lassen sich Beobachtungen anstellen. Bei dieser Anordnung ändert sich auch die ganze Vertheilung der Entladung. Dasselbe ist der Fall, wenn man einen Apparat wie Fig. 2 benutzt, wo K_1 und K_2 den oben erwähnten Kugeln entsprechende Metallplatten sind. Ist dann etwa d mit K_1 verbunden, so geht zwischen d und K_2 und nicht zwischen K_1 und K_2 die Hauptentladung vor sich.

Bestreicht man g mit einer luminescirenden Substanz, füllt es mit Wasser, verbindet d mit K_1 und zieht dieses von G zurück, sodass d und K_2 Elektroden sind, so leuchtet die luminescirende Substanz auf der K_2 zugewandten Seite. Dies könnte aber nicht der Fall sein, wenn an g noch ein starker Potentialabfall zu der Zeit vorhanden wäre, wo K_2 zur Kathode wird, denn E. Goldstein hat z. B. gezeigt, dass eine mit

Digitized by Google

Kreide etc. bestrichene Kathode nicht leuchtet, wenn auf sie von einer anderen Kathode aus Kathodenstrahlen fallen.

Aus der Thatsache, dass das ausserordentliche hohe Entladungsgefälle an der Kathode, das unmittelbar nach bez. bei dem Uebergang von positiver Elektricität aus einem verdünnten Gas zu einer leitenden oder nicht leitenden festen Wand auftritt, sehr schnell verschwindet, erklärt sich auch, dass die Bewegungen der Kathodenstrahlen bei den Versuchen von H. Ebert [1]) so vollkommen den im Hochfrequenzfelde entstehenden Veränderungen folgten.

1) H. Ebert, Wied. Ann. **64**. p. 240. 1898.

(Eingegangen 20. Juli 1898.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Am 23. März 1899 entschlief sanft

Gustav Wiedemann.

Während 22 Jahren, von 1877—1899 lag die Redaktion der Annalen der Physik und Chemie in seinen Händen.

Digitized by Google

1899. ANNALEN № 4.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND 67.

1. *Thermodynamisches zu den Wechselbeziehungen zwischen Galvanismus und Wärme;* *von W. Voigt.*

(In theilweise veränderter Form mitgetheilt aus den Göttinger Nachrichten 1898, Heft 2.)

Vor einigen Jahren habe ich eine Behandlung der thermoelectrischen Vorgänge mit Hülfe eines Analogons zu dem thermodynamischen Potential veröffentlicht[1]), dieselbe auch in formeller Umgestaltung, aber sachlich übereinstimmend in meinem Compendium der theoretischen Physik[2]) wiedergegeben. In beiden Darstellungen finden sich am Schluss Andeutungen darüber, auf welche Weise mit den entwickelten Hülfsmitteln eine Theorie der von Ettinghausen-Nernst'schen thermomagnetischen elektromotorischen Kräfte und deren Umkehrung, der galvanomagnetischen Wärmeströmung zu gewinnen ist; aber die dort in Aussicht gestellte Mittheilung der ausführlichen Formeln ist bisher unterblieben — zum Theil, weil zu einer genauen Vergleichung mit der Beobachtung ausreichende Daten fehlen. Nun aber kürzlich mein verehrter College Riecke[3]) den Entwurf einer molecularen Theorie der ganzen Wechselwirkung zwischen elektrischer und Wärmeströmung gegeben hat, scheint es an der Zeit, das bisher Versäumte nachzuholen. Dabei werde ich nun auch die Grundlagen meiner theoretischen Entwickelungen und ihre Anwendungen auf die gewöhnlichen thermoelektrischen Vorgänge in einiger Ausführlichkeit darstellen.

I. Wir betrachten das Volumenelement eines Körpers, in dem thermisch-elektrische Umsetzungen stattfinden, und wen-

1) W. Voigt, Göttinger Nachr. 1895, Heft 2.

2) W. Voigt, Compendium der theoretischen Physik 2. p. 323. Leipzig 1895 u. 1896.

3) E. Riecke, Göttinger Nachr. 1898, Heft 1; Wied. Ann. 66. p. 353, 545 u. 1199. 1898.

Digitized by Google

den auf dasselbe die allgemeine Energiegleichung an, die wir schreiben:

$$d\varepsilon = d'\alpha + d'\omega;$$

in ihr bezeichnet ε die auf die Volumeneinheit bezogene Energie, $d\varepsilon$ deren durch Zuführung der gleichfalls auf die Volumeneinheit bezogenen Beträge $d'\alpha$ von Arbeit und $d'\omega$ von mechanisch gemessener Wärme bewirkten Zuwachs. $d'\alpha$ und $d'\omega$ sind im allgemeinen keine vollständigen Differentiale.

Handelt es sich um einen stationären Zustand, und bezieht man die obige Formel auf den in der Zeit dt sich wirklich abspielenden Vorgang, so wird $d\varepsilon$ gleich Null sein, wenn man ε, wie gewöhnlich, als Function nur der den augenblicklichen Zustand charakterisirenden Variabeln betrachtet. Setzt man noch

$$d'\alpha / dt = \alpha', \quad d'\omega / dt = \omega',$$

bezieht also Arbeit und Wärmezufuhr auf die Zeiteinheit, so resultirt:

$$0 = \alpha' + \omega';$$

diese Gleichung sagt aus, dass in jedem Volumenelement die pro Zeiteinheit absorbirte Wärme ω' die vollständige Compensation der ihm zugeführten Arbeit α' darstellt.

Es ist bekannt, dass diese Beziehung von der Erfahrung nicht bestätigt wird, sowie das Volumenelement einem inhomogen temperirten Körper angehört, und es liegt deshalb die Annahme nahe, dass in dem genannten Falle die Energie des Volumenelementes noch auf eine andere Weise beeinflusst werden kann, als durch Zufuhr von Arbeit und Wärme. Diese Annahme drückt sich aus in der erweiterten Formel

$$(1) \qquad d\varepsilon = d'\alpha + d'\beta + d'\omega,$$

in der $d'\beta$ den auf jene dritte Wirkung zurückzuführenden Antheil des Zuwachses $d\varepsilon$ bezeichnet. Für einen stationären Zustand gilt dann bei derselben Deutung wie oben

$$(2) \qquad 0 = \alpha' + \beta' + \omega';$$

in dieser Gleichung sind alle drei Grössen α', β', ω' auf die Volumen- und die Zeiteinheit bezogen.

Nun werde der Zustand eines Volumenelementes, *in dem sich ein stationärer Vorgang abspielt,* zu beliebigen Zeiten

Digitized by Google

$t_0, t_1, t_2, \ldots$ ins Auge gefasst und jedesmal in Gedanken durch Ausübung aller der drei oben genannten Einwirkungen variirt. Dann gilt nach der Ausgangsgleichung (1) für diese Aenderungen

$$(\delta\varepsilon)_0 = (\delta'\alpha)_0 + (\delta'\beta)_0 + (\delta'\omega)_0,$$
$$(\delta\varepsilon)_1 = (\delta'\alpha)_1 + (\delta'\beta)_1 + (\delta'\omega)_1,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Rücken die Zeitpunkte $t_0, t_1, t_2, \ldots$ unendlich nahe zusammen, so wird durch unsere Operation der ganze ursprüngliche stetige Vorgang in einen anderen der gleichen Art verwandelt. Damit der neu erhaltene Vorgang wieder ein stationärer sei, muss auch bei ihm ε zeitlich constant, und deshalb das Increment $\delta\varepsilon$ von der Zeit unabhängig sein. Die Differenz der beiden obigen Formeln, wenn sie auf zwei um dt voneinander entfernte Zeitpunkte t_0 und $t_1 = t_0 + dt$ bezogen werden, liefert dann

$$(3) \qquad 0 = \frac{(\delta'\alpha)_1 - (\delta'\alpha)_0}{dt} + \frac{(\delta'\beta)_1 - (\delta'\beta)_0}{dt} + \frac{(\delta'\omega)_1 - (\delta'\omega)_0}{dt}.$$

Die allgemeinen Formeln (2) und (3) wollen wir nun durch die Einführung einiger Annahmen und die Ausführung einiger Umformungen weiter entwickeln.

Erstens setzen wir fest, dass der Vorgang ein streng oder wenigstens sehr angenähert *umkehrbarer* sei; dann gilt

$$(4) \qquad \omega' = T\frac{\partial\eta}{\partial t}, \quad \delta'\omega = T\delta\eta,$$

wobei T die absolute Temperatur und η die auf die Volumeneinheit bezogene Entropie bezeichnet.

Zweitens nehmen wir an, dass der variirte Vorgang sich bei derselben Temperatur abspielt, wie der ursprüngliche; dann ergiebt sich

$$(5) \qquad \frac{(\delta'\omega)_1 - (\delta'\omega)_0}{dt} = T\frac{\partial\,\delta\eta}{\partial t} = T\delta\left(\frac{\partial\eta}{\partial t}\right).$$

Ferner benutzen wir, dass nach Formel (2) bei dem ursprünglichen Vorgang während des Zeitelementes dt der Volumeneinheit in unbekannter Form ein Betrag $\beta' dt$ an Energie zugeführt wird. Wird nun am *Anfang* dieses Elementes

Digitized by Google

$(\delta'\beta)_0$, am *Ende* $(\delta'\beta)_1$ willkürlich mitgetheilt, so wird dadurch $\beta' dt$ um $\delta\beta' dt = (\delta'\beta)_1 - (\delta'\beta)_0$ vermehrt. es gilt somit

$$\frac{(\delta'\beta)_1 - (\delta'\beta)_0}{dt} = \delta\beta' . \tag{6}$$

Endlich nehmen wir an, dass in dem betrachteten Volumenelement eine elektrische Strömung i mit den Componenten u, v, w stattfindet; auf sie möge eine mit den thermischen Vorgängen umkehrbar verbundene elektrische Kraft wirken, die, bezogen auf einen positiven Einheitspol, K heisse und die Componenten X, Y, Z besitze.

Die an einem Pol von der Stärke $+e$ bei seiner Verschiebung um ds geleistete Arbeit ist dann

$$e(X dx + Y dy + Z dz),$$

wobei dx, dy, dz die Projectionen von ds bedeuten.

Ist speciell e die ganze bewegte Ladung der Volumeneinheit, und ist ds der von ihr in der Zeit dt zurückgelegte Weg, so wird $e\,dx/dt = u$, $e\,dy/dt = v$, $e\,dz/dt = w$ und somit

$$\alpha' = Xu + Yv + Zw. \tag{7}$$

Ferner gilt, wenn ds mit der willkürlichen Verschiebung δs vertauscht wird,

$$\frac{(\delta'\alpha)_1 - (\delta'\alpha)_0}{dt} = e\left(X\frac{\delta(x_1 - x_0)}{dt} + Y\frac{\delta(y_1 - y_0)}{dt} + Z\frac{\delta(z_1 - z_0)}{dt}\right),$$

wobei x_0, y_0, z_0 und x_1, y_1, z_1 die Coordinaten des Schwerpunktes der Ladung e zur Zeit t_0 und $t_1 = t_0 + dt$ bezeichnen. Dies ergiebt aber ersichtlicherweise

$$\frac{(\delta'\alpha)_1 - (\delta'\alpha)_0}{dt} = X\delta u + Y\delta v + Z\delta w. \tag{8}$$

Setzt man die aus den Formeln (4) bis (8) folgenden Werthe in die Gleichungen (2) und (3) ein, so nehmen dieselben die Gestalt an

$$-\beta' = Xu + Yv + Zw + T\frac{\partial\eta}{\partial t}, \tag{9}$$

$$-\delta\beta' = X\delta u + Y\delta v + Z\delta w + T\delta\left(\frac{\partial\eta}{\partial t}\right). \tag{10}$$

Führt man noch die Abkürzung

$$\beta' + T\frac{\partial\eta}{\partial t} = -\xi' \tag{11}$$

Digitized by Google

ein, so erhält man

$$\xi' = Xu + Yv + Zw, \tag{12}$$

$$\delta\xi' = X\delta u + Y\delta v + Z\delta w - \frac{\partial \eta}{\partial t}\delta T. \tag{13}$$

Die hierdurch eingeführte Funktion ξ' ist ein Analogon zu dem bei Gleichgewichtsproblemen so vortheilhaft zu verwerthenden thermodynamischen Potential. Man erhält aus ihr nämlich sogleich

$$\frac{\partial \xi'}{\partial u} = X, \quad \frac{\partial \xi'}{\partial v} = Y, \quad \frac{\partial \xi'}{\partial w} = Z, \quad \frac{\partial \xi'}{\partial T} = -\frac{\partial \eta}{\partial t}. \tag{14}$$

—

II. Die obige Entwickelung führt zunächst nur zu dem speciellen Fall, dass ξ', und somit der durch diese Function dargestellte Vorgang, allein von u, v, w und T abhängt, und scheint daher bei der thermoelektrischen Erregung, wo erfahrungsgemäss, ausser der Temperatur T selbst, auch noch deren Gefälle, gegeben durch die Quotienten

$$\frac{\partial T}{\partial x} = T_x, \quad \frac{\partial T}{\partial y} = T_y, \quad \frac{\partial T}{\partial z} = T_z \tag{15}$$

auf den Vorgang in dem einzelnen Volumenelement einwirken, zu versagen. Indessen lässt sich dieser allgemeinere Fall bis zu einem gewissen Grade auf den speciellen zurückführen.

Wäre nämlich ξ' eine Function von u, v, w, T, T_x, T_y, T_z, so würde seine vollständige Variation lauten

$$\begin{aligned}\delta\xi' = {} & \frac{\partial \xi'}{\partial u}\delta u + \frac{\partial \xi'}{\partial v}\delta v + \frac{\partial \xi'}{\partial w}\delta w \\ & + \frac{\partial \xi'}{\partial T}\delta T + \frac{\partial \xi'}{\partial T_x}\delta T_x + \frac{\partial \xi'}{\partial T_y}\delta T_y + \frac{\partial \xi'}{\partial T_z}\delta T_z,\end{aligned} \tag{16}$$

und es würde sich darum handeln, die Gleichung (13) so zu ergänzen, dass rechts das Aequivalent für die letzten drei Glieder des Ausdruckes (16) für $\delta\xi'$ aufträte. Dies gelingt, wenn man beide Gleichungen über ein beliebiges Volumen k integrirt und die letzten drei Glieder des Ausdruckes, der aus (16) für $\int \delta\xi' dk$ folgt, durch theilweise Integration umformt. Es entsteht dann ausser einem Raumintegral, unter dem sich die Variationen δu, δv, δw, δT befinden, ein Oberflächenintegral, welches nur δT enthält. Da aber nach dem Ausdruck, den Formel (13) für $\int \xi' dk$ liefert, der Factor von δT in dem Raumintegral die Geschwindigkeit der zeitlichen Aende-

Digitized by Google

rung der räumlichen Entropie darstellt, so wird man den analogen Factor in dem Oberflächenintegral als die Geschwindigkeit einer Oberflächenentropie ansehen dürfen.

Sonach gelangt man zu der folgenden Erweiterung der Gleichung (13):

$$(17)\quad \left\{\begin{aligned} &\int_k \Big[\frac{\partial \xi'}{\partial u}\delta u + \frac{\partial \xi'}{\partial v}\delta v + \frac{\partial \xi'}{\partial w}\delta w \\ &+ \frac{\partial \xi'}{\partial T}\delta T - \Big(\frac{\partial}{\partial x}\Big(\frac{\partial \xi'}{\partial T_x}\Big) + \frac{\partial}{\partial y}\Big(\frac{\partial \xi'}{\partial T_y}\Big) + \frac{\partial}{\partial z}\Big(\frac{\partial \xi'}{\partial T_z}\Big)\Big)\delta T\Big] dk \\ &- \int_k \Big(\frac{\partial \xi'}{\partial T_x}\cos(n,x) + \frac{\partial \xi'}{\partial T_y}\cos(n,y) + \frac{\partial \xi'}{\partial T_z}\cos(n,z)\Big)\delta T\, do \\ &= \int_k \Big(X\delta u + Y\delta v + Z\delta w - \frac{\partial \eta_r}{\partial t}\delta T\Big) dk - \int_k \frac{\partial \eta_o}{\partial t}\delta T\, do. \end{aligned}\right.$$

Hierin bedeutet n die *innere* Normale auf do relativ zu k, und es bezeichnet η_r die auf die Volumeneinheit bezogene räumliche, η_o die auf die Flächeneinheit bezogene Oberflächenentropie. Da die pro Zeiteinheit absorbirte Wärmemenge ω' mit der Entropiegeschwindigkeit $\partial\eta/\partial t$ in der Beziehung $\omega' = T\partial\eta/\partial t$ steht, so ist der Sinn der vorgenommenen Erweiterung der, dass in der Oberfläche jedes für sich betrachteten Volumens — die nach der Entwickelung nie von dem letzteren getrennt behandelt werden darf — eine eigenartige flächenhafte Wärmeabsorption vor sich geht. Es ist dies, wie sich weiter unten noch deutlicher herausstellen wird, im Einklang mit der Erfahrungsthatsache, dass bei thermisch-elektrischen Umsetzungen, die von den Temperaturgefällen abhängen, in gewissen Grenzflächen Wärmeabsorptionen stattfinden.

Da der Raum k völlig beliebig ist, so folgt aus der letzten Gleichung

$$(18)\qquad X = \frac{\partial \xi'}{\partial u}, \qquad Y = \frac{\partial \xi'}{\partial v}, \qquad Z = \frac{\partial \xi'}{\partial w},$$

$$(19)\qquad \frac{\partial \eta_r}{\partial t} = -\frac{\partial \xi'}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial x}\Big(\frac{\partial \xi'}{\partial T_x}\Big) + \frac{\partial}{\partial y}\Big(\frac{\partial \xi'}{\partial T_y}\Big) + \frac{\partial}{\partial z}\Big(\frac{\partial \xi'}{\partial T_z}\Big),$$

$$(20)\qquad \frac{\partial \eta_o}{\partial t} = \frac{\partial \xi'}{\partial T_x}\cos(n,x) + \frac{\partial \xi'}{\partial T_y}\cos(n,y) + \frac{\partial \xi'}{\partial T_z}\cos(n,z).$$

Die Normale n auf dem Oberflächenelement do ist, wie oben gesagt, hierin die *innere* relativ zu dem von der Oberfläche o

Digitized by Google

umschlossenen Raum k. Flächenelemente, die im *Inneren* des ganzen stromdurchflossenen Systemes liegen, kommen sonach *zwei* Mal — nämlich sowohl dem einen, wie dem anderen der durch sie geschiedenen Raumtheile zuzurechnen — mit entgegengesetzter Normalenrichtung zur Geltung. Geht $\partial \xi' / \partial T_x$, $\partial \xi' / \partial T_y$, $\partial \xi' / \partial T_z$ stetig durch die Fläche, so wird hiernach der *Gesammtbetrag* der ihr zugehörigen Entropiegeschwindigkeit $\partial \eta_o / \partial t$ gleich Null sein. Gleiches gilt für die in diesen Flächen absorbirte Wärmemenge. Wir können uns daher das Verhältniss anschaulich so vorstellen, dass jede Zwischengrenze o_{hi} durch eine Doppelfläche $o_h + o_i$ gebildet wird, und dass in correspondirenden Stücken der Flächen o_h und o_i des Paares Entropiegeschwindigkeiten und somit Wärmeabsorptionen von gleicher Grösse, aber entgegengesetztem Vorzeichen stattfinden; die in o_h stattfindende flächenhafte Entropie und Absorption ist mit der in dem angrenzenden Volumen k_h stattfindenden räumlichen Entropie und Absorption zusammenzufassen; ähnlich ist o_i mit k_i zu combiniren.

Die gesammte Entropiegeschwindigkeit $\partial H / \partial t$ eines beliebigen Volumens k (eingerechnet seine Oberfläche o) ist hiernach gegeben durch

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \int_k \frac{\partial \eta_r}{\partial t} dk + \int_k \frac{\partial \eta_o}{\partial t} do = -\int_k \frac{\partial \xi'}{\partial T} dk;$$

es gilt also bei Beziehung auf die Volumeneinheit

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{\partial \xi'}{\partial T}, \tag{21}$$

in Uebereinstimmung mit der letzten Formel (14).

Aehnlich erhält man die ganze in dem Volumen k pro Zeiteinheit absorbirte Wärmemenge zu

$$\begin{aligned} \Omega' &= \int_k \frac{\partial \eta_r}{\partial t} T dk + \int_k \frac{\partial \eta_o}{\partial t} T do \\ &= -\int_k \left(\frac{\partial \xi'}{\partial T} T + \frac{\partial \xi'}{\partial T_x} T_x + \frac{\partial \xi'}{\partial T_y} T_y + \frac{\partial \xi'}{\partial T_z} T_z \right) dk; \end{aligned}$$

bei Beziehung auf die Volumeneinheit ergiebt sich

$$\omega' = -\left(\frac{\partial \xi'}{\partial T} T + \frac{\partial \xi'}{\partial T_x} T_x + \frac{\partial \xi'}{\partial T_y} T_y + \frac{\partial \xi'}{\partial T_z} T_z \right). \tag{22}$$

Digitized by Google

Die vorstehend angewandte Betrachtungsweise gestattet nicht die einfache Uebertragung auf den Fall, dass das physikalische Verhalten und somit das Temperaturgefälle längs gewisser Flächen unstetig wird; hier verliert schon die fundamentale Operation, ξ' als Function der T'_x, T'_y, T'_z anzusetzen und $\int \delta \xi' \, dk$ durch Theile zu integriren, ihren Sinn. Es scheint, dass man am einfachsten zu mit der Erfahrung verträglichen Resultaten kommt, wenn man eine solche Fläche als eine unendlich dünne Schicht betrachtet und annimmt, dass in ihrem Inneren die thermoelektrische Kraft K und die räumliche Entropiegeschwindigkeit $\partial \eta_r / \partial t$ *endlich* sind.

Wendet man unter diesen Voraussetzungen die Gleichung (2) auf die Flächeneinheit einer solchen Grenzschicht o_{hi} an, so wird wegen des endlich vorausgesetzten K die Arbeit ω' unendlich klein, und es bleibt in sogleich verständlicher Bezeichnung

$$0 = \beta'_{hi} + \omega'_{hi}. \tag{23}$$

Die Compensation für die in der Grenzschicht umkehrbar absorbirte Wärme wird also nach den gemachten Annahmen vollständig durch die in unbekannter Form dorthin transportirte Energie gegeben.

Wegen des vorausgesetzten endlichen Werthes der Geschwindigkeit der räumlichen Entropie ist die auf die Flächeneinheit bezogene Geschwindigkeit der ganzen Entropie gleich der Summe der Geschwindigkeiten der den beiden Grenzflächen der Schicht eignen flächenhaften Entropien; d. h. es gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_{hi}}{\partial t} &= \left(\frac{\partial \eta_o}{\partial t}\right)_h + \left(\frac{\partial \eta_o}{\partial t}\right)_i \\ &= \left(\frac{\partial \overline{\xi'_h}}{\partial T_x} \cos(n_h, x) + \ldots\right) + \left(\frac{\partial \overline{\xi'_i}}{\partial T_x} \cos(n_i, x) + \ldots\right). \end{aligned} \tag{24}$$

Aehnlich ist die in der Flächeneinheit der Grenzschicht absorbirte Wärme gleich der Summe der in den beiden Grenzflächen absorbirten; d. h. es gilt

$$\begin{aligned} \omega'_{hi} &= T\left(\left(\frac{\partial \eta_o}{\partial t}\right)_h + \left(\frac{\partial \eta_o}{\partial t}\right)_i\right) \\ &= T\left|\left(\frac{\partial \xi'_h}{\partial T_x} \cos(n_h, x) + \ldots\right) + \left(\frac{\partial \overline{\xi'_i}}{\partial T_x} \cos(n_i, x) + \ldots\right)\right|. \end{aligned} \tag{25}$$

Digitized by Google

Hierin bezeichnet nach der Entwickelung n_h und n_i je die *äussere* Normale auf der Grenzfläche o_{hi} relativ zu den Volumina (h) und (i).

Die Formeln (18), (22) u. (25) stellen die Grundgleichungen für die thermisch-elektrischen Umsetzungen dar, bei denen das Temperaturgefälle eine Rolle spielt.[1]) Sie sind von grosser Allgemeinheit, liefern aber natürlich nur die bei den *umkehrbaren* Vorgängen ins Spiel tretenden Antheile der elektrischen Kräfte und der Wärmeabsorptionen, welchen sich in der Wirklichkeit die nicht umkehrbaren superponiren. —

Unter der Wirkung der thermoelektrischen und etwaiger sonstiger elektromotorischer Kräfte wird im allgemeinen ein elektrischer Strom entstehen. Seine Dichte an einer beliebigen Stelle sei mit i, ihre Componenten nach den Coordinatenaxen mit u, v, w bezeichnet. Behalten wir für die thermoelektrische Kraft und ihre Componenten die Bezeichnungen K, X, Y, Z bei und verstehen unter K_0, X_0, Y_0, Z_0 eine elektromotorische Kraft *nicht* thermischen Ursprunges (z. B. von statischen Ladungen herrührend) und ihre Componenten, so sind u, v, w bekanntlich lineare Functionen von $(X + X_0)$, $(Y + Y_0)$, $(Z + Z_0)$, die bei isotropen Körpern die specielle Form haben

$$(26) \qquad u = \lambda (X + X_0), \quad v = \lambda (Y + Y_0), \quad w = \lambda (Z + Z_0);$$

λ ist dabei die specifische elektrische Leitfähigkeit.

Ferner entsteht unter der Wirkung der räumlich wechselnden Temperatur und der thermischen Leitung ein Wärmestrom, dessen Dichte mit J bezeichnet werde. Heissen die Componenten von J nach den Axen U, V, W, so sind U, V, W lineare Functionen von T_x, T_y, T_z, die im Falle eines isotropen Körpers die einfache Form besitzen

$$(27) \qquad -U = A T_x, \quad -V = A T_y, \quad -W = A T_z;$$

A ist dabei die mechanisch gemessene, specifische thermische Leitfähigkeit. Sind beide Strömungen *stationär*, so gilt für jeden inneren Punkt

1) W. Voigt, Kompendium 2. p. 326 u. 327.

Digitized by Google

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \tag{28}$$

$$\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z} - \omega' = 0. \tag{29}$$

dagegen für die Zwischengrenzen zwischen zwei Körpern h und i bei Einführung der Componenten n und N der beiden Strömungen nach den betreffenden äusseren Normalen:

$$n_h + N_i = 0, \; N_h + N_i - \omega'_{hi} = 0. \tag{30}$$

Die letzten beiden Formeln für die Wärmeströmung J sind *unvollständig*, insofern sie die Wirkung der irreversibeln Wärmeabsorption nicht berücksichtigen. Diese spielt auch bei den weiter zu machenden Anwendungen keine Rolle; sie ist aber gewünschten Falles leicht einzuführen. —

III. Sollen die thermoelektrischen Kräfte X, Y, Z von der elektrischen Strömung unabhängig sein, so muss nach (18) ξ' die Componenten u, v, w *linear* enthalten. Soll die in den Zwischengrenzen stattfindende Wärmeentwickelung von dem Temperaturgefälle in deren Umgebung, bez. von der dortigen Wärmeströmung, unabhängig sein, so dürfen nach (25) auch T_x, T_y, T_z in ξ' nur *linear* vorkommen. Beide Voraussetzungen sind mit der Beobachtung im Einklang; der allgemeinste mit ihnen vereinbare Ansatz für ξ' lautet hiernach

$$\left\{\begin{aligned}\xi' = {} & T_x(u\,\Theta'_{11} + v\,\Theta'_{12} + w\,\Theta'_{13}) + T_y(u\,\Theta'_{21} + v\,\Theta'_{22} + w\,\Theta'_{23}) \\ & + T_z(u\,\Theta'_{31} + v\,\Theta'_{32} + \omega\,\Theta'_{33}).\end{aligned}\right. \tag{31}$$

Dabei bezeichnen die Θ'_{hk} Functionen der Temperatur, deren Parameter bei Körpern mit stetig wechselnder physikalischer Beschaffenheit Functionen der Coordinaten sein werden. Wir wollen uns auf *homogene* Körper beschränken und können dann, da hier die Θ'_{hk} mit x, y, z nur insofern variiren, als sich T mit dem Ort ändert, offenbar auch schreiben, indem wir

setzen,
$$\Theta'_{hk} = \frac{d\,\Theta_{hk}}{d\,T}$$

$$\left\{\begin{aligned}\xi' = {} & u\left(\frac{\partial\,\Theta_{11}}{\partial x} + \frac{\partial\,\Theta_{21}}{\partial y} + \frac{\partial\,\Theta_{31}}{\partial z}\right) + v\left(\frac{\partial\,\Theta_{12}}{\partial x} + \frac{\partial\,\Theta_{22}}{\partial y} + \frac{\partial\,\Theta_{32}}{\partial z}\right) \\ & + w\left(\frac{\partial\,\Theta_{13}}{\partial x} + \frac{\partial\,\Theta_{23}}{\partial y} + \frac{\partial\,\Theta_{33}}{\partial z}\right).\end{aligned}\right. \tag{32}$$

Digitized by Google

Für die Componenten der thermoelektrischen Kraft K finden wir nach (18)

$$(33)\quad \begin{cases} X = \frac{\partial \Theta_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \Theta_{21}}{\partial y} + \frac{\partial \Theta_{31}}{\partial z}, \quad Y = \frac{\partial \Theta_{12}}{\partial x} + \frac{\partial \Theta_{22}}{\partial y} + \frac{\partial \Theta_{32}}{\partial z}, \\ Z = \frac{\partial \Theta_{13}}{\partial x} + \frac{\partial \Theta_{23}}{\partial y} + \frac{\partial \Theta_{33}}{\partial z}, \end{cases}$$

und für ihre auf die Volumen- und Zeiteinheit bezogene Arbeit gilt

$$(34)\qquad \alpha' = \xi'.$$

Für die räumliche Wärmeabsorption erhält man nach (22) wegen der Beziehung

$$\xi' = \frac{\partial \xi'}{\partial T_x} T'_x + \frac{\partial \xi'}{\partial T_y} T'_y + \frac{\partial \xi'}{\partial T_z} T'_z$$

den Ausdruck

$$(35)\quad \begin{cases} \omega' = -\left(\xi' + \frac{\partial \xi'}{\partial T} T\right) = -\frac{\partial T \xi'}{\partial T} \\ \quad = -T'_x\left(u\frac{\partial T \Theta'_{11}}{\partial T} + v\frac{\partial T \Theta'_{12}}{\partial T} + w\frac{\partial T \Theta'_{13}}{\partial T}\right) - \cdots, \end{cases}$$

oder, da wir homogene Körper vorausgesetzt haben,

$$(36)\qquad \omega' = -\left(u\frac{\partial T \Theta'_{11}}{\partial x} + v\frac{\partial T \Theta'_{12}}{\partial x} + w\frac{\partial T \Theta'_{13}}{\partial x}\right) - \cdots .$$

Ist die elektrische Strömung in dem betrachteten Körper nach Stärke und Richtung räumlich constant, so lässt sich dies schreiben

$$(37)\quad \begin{cases} \omega' = -\frac{\partial}{\partial x}\left(T(u\Theta'_{11} + v\Theta'_{12} + w\Theta'_{13})\right) \\ \quad -\frac{\partial}{\partial y}\left(T(u\Theta'_{21} + \cdots)\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(T(u\Theta'_{31} + \cdots)\right); \end{cases}$$

der Vorgang spielt sich also ebenso ab, als wenn der elektrische Strom einen Wärmestrom hervorriefe mit den Componenten

$$(38)\quad \begin{cases} \mathfrak{U} = -T(u\Theta'_{11} + v\Theta'_{12} + w\Theta'_{13}), \\ \mathfrak{V} = -T(u\Theta'_{21} + v\Theta'_{22} + w\Theta'_{23}), \\ \mathfrak{W} = -T(u\Theta'_{31} + v\Theta'_{32} + w\Theta'_{33}). \end{cases}$$

Die flächenhafte Wärmeabsorption (Peltier-Wärme) ist bei Benutzung dieser Abkürzungen nach (25) gegeben durch

$$\omega'_{hi} = -\left(\mathfrak{U}\cos(n,x) + \cdots\right)_h - \left(\bar{\mathfrak{U}}\cos(n,x) + \cdots\right)_i,$$

oder durch

$$(39)\qquad \omega'_{hi} = -(\mathfrak{N}_h + \bar{\mathfrak{N}}_i),$$

Digitized by Google

falls $\mathfrak{N}$ die normal nach der Grenze hin gerichtete Componente der eingeführten Strömung bezeichnet. Diese Gleichung ist ersichtlich mit der soeben eingeführten Deutung der Aggregate $\mathfrak{U}, \mathfrak{V}, \mathfrak{W}$ in vollem Einklang. —

Zerlegt man ω' gemäss der Formel (35) in die beiden Theile

$$\omega'_1 = -\xi', \quad \omega'_2 = -\frac{\partial \xi'}{\partial T} T, \tag{40}$$

so stellt der erste Theil wegen (34) die Compensation der von der Kraft K an dem Volumenelement geleisteten Arbeit α' und somit eine besondere Art Joule-Wärme dar, die sowohl mit der Richtung des elektrischen Stromes, als mit derjenigen des Temperaturgefälles ihr Vorzeichen umkehrt und demgemäss unter den *umkehrbaren* Wärmewirkungen des Stromes erscheint. Die *gesammte* gewöhnlich als Joule-Wärme bezeichnete Wärmeabsorption ist gleich $\omega'_0 + \omega'_1$, wobei $\omega'_0 = -(u X_0 + v Y_0 + w Z_0)$ die Compensation der von der elektromotorischen Kraft K_0 nicht thermischen Ursprunges geleisteten Arbeit darstellt; unter Benutzung von (26) erhält man für $\omega'_0 + \omega'_1$ sogleich die bekannten Ausdrücke $-i^2/\lambda$ oder $-\lambda (K)^2$, wobei (K) die aus K und K_0 retultirende Kraft bezeichnet.

Für den zweiten Theil von ω' folgt aus (2) wegen $\alpha' + \omega'_1 = 0$

$$-\beta' = \omega'_2; \tag{41}$$

derselbe erscheint somit als Compensation der im Eingang hypothetisch eingeführten Energiezufuhr und repräsentirt einen allgemeineren Fall der sogenannten Thomson-Wärme. ω'_2 und mit ihm β' verschwindet, wenn $\partial \xi' / \partial T$ gleich Null ist, d. h. also, wenn die Parameter Θ_{hk} in ξ' von der Temperatur unabhängig sind. In diesem Falle ist also die in jedem Volumen entwickelte Wärme die Compensation der an eben demselben Volumen geleisteten Arbeit. —

IV. Gehen wir nun specieller zur Behandlung *isotroper* Körper über, so haben wir an Stelle des allgemeinen Ansatzes (31) für ξ' den folgenden zu benutzen

$$\xi' = \Theta' (u T_x + v T_y + w T_z); \tag{42}$$

Digitized by Google

hierin bezeichnet Θ' ein Function der Temperatur, welche aber der Substanz des Körpers individuell ist. Setzt man wieder

$$\Theta' = \frac{d\Theta}{dT},$$

so wird für *homogene* Körper auch

$$\xi' = u\frac{\partial\Theta}{\partial x} + v\frac{\partial\Theta}{\partial y} + w\frac{\partial\Theta}{\partial z}, \tag{43}$$

und nach (18)

$$X = \frac{\partial\Theta}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial\Theta}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial\Theta}{\partial z}. \tag{44}$$

Aus diesem Resultat folgt unter Anwendung bekannter Schlussreihen leicht, dass die elektrische Strömung in einem aus homogenen isotropen Körpern bestehenden System ebenso verläuft, als wenn nur in den Zwischengrenzen thermoelektrische Kräfte von den Beträgen

$$P_{hi} = \overline{\Theta}_h - \overline{\Theta}_i \tag{45}$$

wirkten. Ferner ergeben die Formeln (22) und (25), dass während der Zeiteinheit in jedem innern Punkt eine Wärmemenge

$$\omega' = -\left(u\frac{\partial T\Theta'}{\partial x} + v\frac{\partial T\Theta'}{\partial y} + w\frac{\partial T\Theta'}{\partial z}\right) \tag{46}$$

pro Volumeneinheit, und in jeder Zwischengrenze eine Wärmemenge

$$\omega'_{hi} = n_{hi}\,T(\overline{\Theta'}_h - \overline{\Theta'}_i) = n_{hi}\,T\frac{\partial P_{hi}}{\partial T} \tag{47}$$

pro Flächeneinheit absorbirt wird; hierin bezeichnet n_{hi} die normal von (h) nach (i) verlaufende elektrische Stromdichte. Die Formeln (45) und (47) sprechen bekannte Gesetze aus.

Der Ausdruck (46) für ω' lässt sich wegen der Bedingung (28) auch schreiben

$$\omega' = -\left(\frac{\partial u\,T\Theta'}{\partial x} + \frac{\partial v\,T\Theta'}{\partial y} + \frac{\partial w\,T\Theta'}{\partial z}\right) \tag{48}$$

und zeigt in dieser Gestalt an, dass bei isotropen Körpern im stationären Zustande die umkehrbare Wärmeentwickelung *stets* so stattfindet, als wenn ein Wärmestrom mit den Componenten

$$\mathfrak{U} = -u\,T\Theta', \quad \mathfrak{V} = -v\,T\Theta', \quad \mathfrak{W} = -w\,T\Theta', \tag{49}$$

unabhängig von den Temperaturgefällen durch den elektrischen Strom mit den Componenten u, v, w unterhalten würde. $-T\Theta'$ stellt dabei die *Mitführungszahl* für die — mechanisch

Digitized by Google

gemessene — Wärme dar. Die in den Zwischengrenzen absorbirte Wärme ω'_{hi} lässt sich in Uebereinstimmung hiermit als die Compensation desjenigen Ausfalles auffassen, der eintritt, wenn in der Grenze mehr ab-, als zuströmt.

Die Zerlegung von ω' in die beiden Theile $\omega'_1 = -\alpha'$ (Joule-Wärme) und $\omega'_2 = -\beta'$ (Thomson-Wärme) ist jetzt natürlich ebenso ausführbar, wie oben im allgemeinen Falle gezeigt ist. Neu ist indessen, dass sich hier bei isotropen Medien jeder der beiden Theile *für sich* als das Resultat einer Wärmeströmung, welche den elektrischen Strom begleitet, auffassen lässt.

Man erhält nämlich unter Rücksicht auf die Bedingung (28) des stationären Zustandes

$$(50)\quad \begin{cases} -\omega'_1 = +\alpha' = +\xi' = +\left(u\dfrac{\partial\Theta}{\partial x} + v\dfrac{\partial\Theta}{\partial y} + w\dfrac{\partial\Theta}{\partial z}\right) \\ \qquad = +\left(\dfrac{\partial u\Theta}{\partial x} + \dfrac{\partial v\Theta}{\partial y} + \dfrac{\partial w\Theta}{\partial z}\right) \end{cases}$$

und

$$(51)\quad \begin{cases} -\omega'_2 = +\beta' = +T\left(u\dfrac{\partial\Theta'}{\partial x} + v\dfrac{\partial\Theta'}{\partial y} + w\dfrac{\partial\Theta'}{\partial z}\right) \\ \qquad = -\left(\dfrac{\partial u\Phi}{\partial x} + \dfrac{\partial v\Phi}{\partial y} + \dfrac{\partial w\Phi}{\partial z}\right), \end{cases}$$

wobei

$$\Theta - T\Theta' = \Theta - T\frac{d\Theta}{dT} = \Phi$$

gesetzt ist. Es lässt sich sonach die frei werdende Wärme $-\omega'_1$ auf eine Wärmeströmung $\mathfrak{i}_1$ mit den Componenten

$$(52)\qquad \mathfrak{u}_1 = -u\Theta,\quad \mathfrak{v}_1 = -v\Theta,\quad \mathfrak{w}_1 = -w\Theta,$$

die frei werdende Wärmemenge $-\omega'_2$, bez. der Energiezuwachs β', auf eine Strömung $\mathfrak{i}_2$ mit den Componenten

$$(53)\qquad \mathfrak{u}_2 = +u\Phi,\quad \mathfrak{v}_2 = +v\Phi,\quad \mathfrak{w}_2 = +w\Phi$$

zurückzuführen. Hierbei ist bez. $-\Theta$ und $+\Phi$ die von der Stromdichte Eins transportirte Wärmemenge in mechanischem Maass. Der mit der Thomson-Wärme ω'_2 zusammenhängende Ausdruck

$$(54)\qquad \frac{1}{\mathfrak{A}}\frac{d\Phi}{dT} = -\frac{T}{\mathfrak{A}}\frac{d^2\Theta}{dT^2} = \sigma,$$

in dem $\mathfrak{A}$ das mechanische Wärmeäquivalent bezeichnet, entspricht dann dem, was W. Thomson die *specifische Wärme*

Digitized by Google

der Elektricität in dem Körper nennt, auf den sich die Function Θ bezieht; damit ist indessen keineswegs gesagt, dass σ die Dimension einer specifischen Wärme habe.

Unter Benutzung der neuen Bezeichnung σ lässt sich übrigens Gleichung (51) auch schreiben

$$\omega'_2 = \mathfrak{A}\,\sigma\,(u\,T_x + v\,T_y + w\,T_z),$$

wodurch eine zweite Definition von σ an die Hand gegeben wird.

σ, und daher die Thomson-Wärme, ist gleich Null, wenn Θ durch eine lineare Function von T, somit Φ durch eine Constante dargestellt wird. Dieser Fall ist laut der Beobachtung merklich bei Blei verwirklicht. Für die anderen Metalle kann man angenähert Θ durch eine Function zweiten Grades ausdrücken, etwa setzen, indem man statt der absoluten Temperatur T die nach Celsius gemessene τ einführt:

$$-\Theta = a\,\tau + \tfrac{1}{2}\,b\,\tau^2 + c. \tag{55}$$

Hier wird dann die scheinbare elektromotorische Kraft P_{hi} in einer Grenzfläche a_{hi} nach (45) zu

$$P_{hi} = (a_i - a_h)\,\tau + \tfrac{1}{2}(b_i - b_h)\,\tau^2 + (c_i - c_h), \tag{56}$$

und für die specifische Wärme der Elektricität σ_h in einem Metall h folgt nach (54)

$$\sigma_h = \frac{T\,b_h}{\mathfrak{A}}, \tag{57}$$

wodurch b_h einfach gedeutet wird. Für Blei ist sehr nahe $b = 0$. —

Es ist hier der Ort, auf die Uebereinstimmungen und die Unterschiede hinzuweisen, welche zwischen den vorstehend entwickelten, bez. recapitulirten Resultaten und den neuerdings von Riecke auf ganz anderer Grundlage gefundenen besteht. Beide Theorien führen auf elektromotorische Kräfte, die im Innern eines homogenen, verschieden temperirten Körpers bestehen, und liefern für diese, sowie für die Thomson- und die Peltier-Wärme im wesentlichen dieselben Endformeln. Ein bedeutungsvoller Unterschied liegt darin, dass die vorstehenden Entwickelungen als directe Folge eines Temperaturgefälles die elektrischen *Kräfte* liefern, während Riecke zunächst einen elektrischen *Strom* erhält und auf die wirkenden elektrischen Kräfte erst indirect schliesst. Ausserdem be-

Digitized by Google

schränkt sich Riecke von allem Anfang an auf eine Annäherung, die ihn zu der Formel (56) führt und somit dem Ansatz (55) entspricht.

Riecke's Grundformeln betreffen die durch ein Temperaturgefälle $-\partial T/\partial z$ bewirkte elektrische Stromdichte j und die von einem galvanischen Strom von der Dichte i bewirkte Wärmeströmung Ω und lauten

$$j = -k\omega \frac{\partial T}{\partial z}, \quad \Omega = \eta i;$$

hierin stellen $k\omega$ und η zwei durch die molecularen Vorgänge anschaulich definirte Parameter dar, zwischen denen nach der Erfahrung die für die Riecke'sche Theorie fundamentale Beziehung

$$\omega k/\lambda = \mathfrak{A}\,\eta/T \tag{58}$$

besteht, in der $\mathfrak{A}$ wieder das mechanische Wärmeäquivalent, λ die specifische elektrische Leitfähigkeit bezeichnet, deren Ableitung aus der molecularen Vorstellung aber bisher noch nicht gelungen ist.[1])

Für den in diesen Formeln vorausgesetzten Fall, dass entweder nur ein Temperaturgefälle oder nur eine elektromotorische Kraft wirksam ist, liefern aber die obigen Gleichungen (44) und (49)

$$j = \lambda\Theta' \frac{\partial T}{\partial z}, \quad \Omega = -\frac{T\Theta' i}{\mathfrak{A}};$$

es steht also $-\lambda\Theta'$ an der Stelle von $k\omega$, $-T\Theta'/\mathfrak{A}$ an der Stelle von η, und da somit

$$k\omega/\lambda = -\Theta' \quad \text{und} \quad \mathfrak{A}\,\eta/T = -\Theta'$$

ist, so folgt aus meinen Betrachtungen die Beziehung (58) ohne irgendwelche Hülfsannahmen.

Weiter sind auch die obigen Formeln (56) und (57) mit bei Riecke vorkommenden identisch. Hiermit ist die Uebereinstimmung zwischen den beiderseitigen Endformeln erwiesen, während die Möglichkeit bestehen bleibt, dass bei gewissen Anwendungen der oben hervorgehobene Unterschied in der Bedeutung der Resultate Abweichungen bewirkt. —

1) E. Riecke, l. c. p. 1200.

Digitized by Google

V. Befindet sich der betrachtete isotrope Körper in einem magnetischen Felde, so werden die früheren Resultate einer Ergänzung bedürfen. Eine *erste* Correction wird durch Glieder dargestellt werden, die *lineare* Functionen der Feldstärke R_i im Innern des Körpers sind. Beschränkt man sich auf mässige Feldstärken, so ist R_i eine lineare Function der Feldstärke R im Aussenraum, und die erste Correction wird somit auch linear in R sein.

Man kann eine solche Correction nach zwei verschiedenen Principien bilden. *Erstens* kann man sich vorstellen, dass das magnetische Feld einen zweiten reversiblen Vorgang hervorruft; es ist dann der obigen thermodynamischen Function ξ' eine Ergänzung beizugeben, die nach Symmetrie bei Einführung der Componenten A, B, C der magnetischen Feldstärke R lauten muss[1])

$$(59)\quad \xi'_1 = \Theta_1 [A(w T_y - v T_z) + B(u T_z - w T_x) + C(v T_x - u T_y)],$$

falls Θ_1 eine Function der Temperatur allein, in erster Annäherung eine Constante bezeichnet.

Ein etwas allgemeinerer Ansatz von denselben Symmetrieeigenschaften ergiebt sich, wenn man Θ_1 auch mit der Feldstärke R variabel annimmt.

Legt man die Z-Coordinatenaxe den Kraftlinien parallel, so reducirt sich (59) auf

$$(60)\quad \xi_1 = \Theta_1 R (v T_x - u T_y).$$

Dies würde als Ergänzungskräfte nach (18) liefern

$$(61)\quad X_1 = -\Theta_1 R T_y, \quad Y_1 = +\Theta_1 R T_x, \quad Z_1 = 0,$$

als Ergänzungsströmungen dagegen nach (38)

$$(62)\quad \mathfrak{U}_1 = -\Theta_1 R T v, \quad \mathfrak{V}_1 = +\Theta_1 R T u, \quad \mathfrak{W}_1 = 0.$$

Zweitens kann man durch die Wirkung des magnetischen Feldes sowohl die thermoelektrischen Kräfte, als auch die convective Wärmeströmung, deren Gesetze oben abgeleitet sind, ähnlich wie die elektrische Strömung beim Hall-Effect, um die Richtung der magnetischen Kraftlinien *gedreht* denken. Beträgt diese Drehung nur einen sehr kleinen Winkel, so

1) W. Voigt, Compendium **2.** p. 333.

Digitized by Google

kommt dies darauf hinaus, dass man zu den in (44) und (49) angegebenen Werthen folgende Ergänzungsglieder fügt

$$(63)\qquad \begin{cases} X_1' = -\nu R \dfrac{\partial \Theta}{\partial y} = -\nu R \Theta' T_y, \\ Y_1' = +\nu R \dfrac{\partial \Theta}{\partial x} = +\nu R \Theta' T_x, \quad Z_1' = 0. \end{cases}$$

$$(64)\qquad \mathfrak{U}_1' = +\nu R T \Theta' v, \quad \mathfrak{V}_1' = -\nu R T \Theta' u, \quad \mathfrak{W}_1' = 0.$$

In ihnen bezeichnet ν in erster Annäherung eine Constante, die den Betrag der Drehung misst, allgemeiner eine Function der Feldstärke R. Dass *dieselbe* Function in beiden Formeln eingesetzt ist, enthält keine *wesentliche* Willkürlichkeit; denn stände statt ν in der ersten etwa $\nu_0 + \nu_1$, in der zweiten $\nu_0 - \nu_1$ so würden die in ν_1 multiplicirten Glieder den in (61) und (62) enthaltenen conform sein, sich von ihnen nicht sondern lassen und einen umkehrbaren Vorgang der gleichen Art darstellen, wie jene.

Die durch (61) und (63) bestimmten resultirenden Kräfte K_1 und K_1' folgen den gleichen Gesetzen; sie stehen beide normal zu den Richtungen des Temperaturgefälles und der magnetischen Kraftlinien und sind sowohl dem Gefälle, wie der Feldstärke proportional. Auch die durch (62) und (64) bestimmten resultirenden Strömungen $\mathfrak{J}_1$ und $\mathfrak{J}_1'$ gehen einander parallel; sie stehen normal sowohl zum elektrischen Strom, als zu den magnetischen Kraftlinien, und sind dem Product aus Feldstärke und Stromdichte proportional. Die K, wie die $\mathfrak{J}$, stellen *transversale* Wirkungen des magnetischen Feldes dar; haben die Kräfte K_1 und K_1' gleiche Richtungen, so die Ströme $\mathfrak{J}_1$ und $\mathfrak{J}_1'$ entgegengesetzte, und umgekehrt.

Im allgemeinen Falle, dass beide Wirkungen gleichzeitig stattfinden, wird gelten, falls immer R parallel $+Z$ liegt,

$$(65)\qquad \begin{cases} X = \Theta' (T_x - \nu R T_y) - \Theta_1 R T_y, \\ Y = \Theta' (T_y + \nu R T_x) + \Theta_1 R T_x, \quad Z = \Theta' T_z, \end{cases}$$

$$(66)\qquad \begin{cases} \mathfrak{U} = -\Theta' T (u - \nu R v) - \Theta_1 R T v, \\ \mathfrak{V} = -\Theta' T (v + \nu R u) + \Theta_1 R T u, \quad \mathfrak{W} = -\Theta' T w. \end{cases}$$

Die Gleichungen für den elektrischen Strom benutzen wir jetzt in folgender Form:

Digitized by Google

$$(67)\quad \begin{cases} u = \lambda(X + X_0) - \mu R v, \quad v = \lambda(Y + Y_0) + \mu R u, \\ w = \lambda(Z + Z_0); \end{cases}$$

μ ist dabei das Maass des Hall-Effectes und im allgemeinen etwas mit R veränderlich; X_0, Y_0, Z_0 sind wieder die elektrischen Kräfte *nicht*-thermischen Ursprungs.

Die Gleichungen für die Wärmeleitung schreiben wir unter Berücksichtigung des neuerdings festgestellten thermischen Analogons zum Hall-Effect:

$$(68)\quad -U = A T_x - M R T_y, \quad -V = A T_y + M R T_x, \quad -W = A T_z;$$

auch das Maass *dieses* Hall-Effectes, der Factor M, ist im allgemeinen etwas mit R variabel.

Es sei nun eine prismatische Platte von der betrachteten Substanz gegeben, deren Flächen normal zu den Coordinatenaxen liegen; die XY-Ebene stelle die Plattenebene dar. Die Flächen normal zur X- und zur Z-Axe — letztere wieder zu R parallel — seien elektrisch und thermisch isolirt. Ausserdem sei die Dimension der Platte parallel Y so gross gegenüber denen nach X und Z, dass ein in ihr fliessender elektrischer oder Wärmestrom durchaus parallel zu Y und mit über jeden Querschnitt constanter Dichte verläuft.

In dieser Platte werde zunächst nur ein homogener *Wärme*strom parallel der $-Y$-Axe hervorgebracht und dessen Wirkungen nach der Richtung der X-Axe untersucht. Wegen $u = 0$, $v = 0$ gilt hier, da der stationäre thermische Zustand die Beziehung $U + \mathfrak{U} = 0$ verlangt,

$$(69)\qquad X = \left[\Theta'\left(\frac{M}{A} - \nu\right) - \Theta_1\right] R T_y, \quad \mathfrak{U} = 0.$$

Da kein elektrischer Strom in der Platte bestehen soll, so muss letztere eine Ladung annehmen, deren Potentialfunction F die erregte elektrische Kraft K, bez. X, compensirt; d. h. es muss ein sogenanntes *transversales thermomagnetisches Potentialgefälle*

$$X_0 = -\frac{\partial F}{\partial x} = -F_x$$

eintreten, gegeben durch:

$$(70)\qquad F_x = \left[\Theta'\left(\frac{M}{A} - \nu\right) - \Theta_1\right] R T_y.$$

Digitized by Google

Das erste Glied $\Theta' M/A$ dieses Ausdruckes stellt die gewöhnliche thermoelektrische Potentialdifferenz dar, die infolge der magnetischen Drehung der Isothermen auftritt.

Nunmehr durchsetze die Platte parallel zu der $+Y$-Axe ein homogener *elektrischer* Strom. Dann ist nach (66) wegen $u=0$

$$\mathfrak{U} = + (\nu\,\Theta' - \Theta_1)\, R\, T v\,, \tag{71}$$

und die Bedingung des stationären thermischen Zustandes $U + \mathfrak{U} = 0$ führt nach (68) für das sogenannte *transversale galvanomagnetische Temperaturgefälle* T_x auf die Beziehung

$$T_x = + (\nu\,\Theta' - \Theta_1) \frac{R\,T v}{A} + \frac{M\,R\,T_y}{A}. \tag{72}$$

Aus den ersten Gleichungen (65) und (67) erhält man ferner für das Potentialgefälle $-F_x = X_0$ der entstehenden Ladung:

$$F_x = X - \frac{\mu}{\lambda} R v = \Theta' (T_x - \nu\, R\, T_y) - \Theta_1\, R\, T_y - \frac{\mu}{\lambda} R v. \tag{73}$$

Dabei ist T_x aus (72) zu entnehmen; der Werth von T_y hängt wesentlich davon ab, inwieweit die an den Eintrittsstellen des elektrischen Stromes in die Platte entstehende Peltier-Wärme nach aussen abzufliessen vermag, und ist daher allgemein nicht angebbar. Ist durch die Anordnung des Experimentes ein Temperaturgefälle in der Richtung des elektrischen Stromes verhindert, also $T_y = 0$, so nehmen (72) und (73) die einfachere Gestalt an:

$$T_x = (\nu\,\Theta' - \Theta_1) \frac{R\,T v}{A}, \tag{74}$$

$$F_x = \left[\Theta' (\nu\,\Theta' - \Theta_1) \frac{T}{A} - \frac{\mu}{\lambda} \right] R v; \tag{75}$$

letztere Gleichung unterscheidet sich durch das erste Glied von dem gewöhnlich benutzten Gesetz des Hall-Effectes.

Was die Vergleichung mit der Beobachtung angeht, so ist zu bemerken, dass die in den Fundamentalformeln (70) und (74) auftretenden Parameter $\nu\,\Theta'$ und Θ_1 zunächst als im Voraus nicht angebbar zu betrachten sind, dass also gesetzt werden kann

$$F_x = - \Pi'\, R\, T_y, \quad T_x = + \Pi'' \frac{R\,T v}{A}. \tag{76}$$

wobei Π' und Π'' der Substanz der Platte individuelle, aber zunächst unbestimmte Functionen der Temperatur und even-

Digitized by Google

tuell auch der Feldstärke R darstellen. Dass diese Resultate bezüglich des Einflusses der Dimensionen der Platte, der Stromstärke, des Temperaturgefälles und angenähert auch der magnetischen Feldstärke den Beobachtungen der Herren von Ettinghausen und Nernst[1]) durchaus entsprechen, ist leicht einzusehen.

Von Beobachtungen, die zur Berechnung der Functionen Π' und Π'' dienen könnten, kämen zunächst die von vor längerer Zeit den Herren von Ettinghausen und Nernst an *Wismuth* und einigen Wismuth—Zinn—Legirungen angestellten in Betracht[2]), bei denen das eigentliche Hall-Phänomen, die thermomagnetische Potentialdifferenz und die galvanomagnetische Temperaturdifferenz an denselben Platten bestimmt wurde, der thermische Hall-Effect aber nicht nachweisbar war.

Noch vollständiger sind die neuerdings von Hrn. van Everdingen[3]) publicirten Messungen an elektrolytisch hergestellten Wismuthplatten, welche alle vier besprochene Wirkungen betreffen, und bezüglich der vergleichbaren Zahlen von den vorgenannten zum Theil überaus stark abweichen.

Die vorstehend entwickelten Formeln sind so allgemein, dass sie sowohl mit der ersteren, wie der letzteren Beobachtungsreihe vereinbar sein dürften; es würde sich also nur darum handeln, über die durch die Theorie nicht bestimmten Functionen der Feldstärke gemäss der Erfahrung zu verfügen und dabei zu untersuchen, ob etwa die eine von ihnen (z. B. ν) gleich Null gesetzt werden dürfte, ohne mit den Beobachtungen in Widerspruch zu kommen, um dadurch womöglich die Grundlagen der Theorie zu vereinfachen. Indessen sind für eine solche Verwendung die bisher vorliegenden Beobachtungsresultate doch noch nicht ganz vollständig und sicher genug. In Bezug auf letzteres kann ich z. B. nach meinen Erfahrungen Bedenken gegen die Zuverlässigkeit von Temperaturmessungen

1) A. v. Ettinghausen u. W. Nernst, Wied. Ann. **29.** p. 343. 1886; A. v. Ettinghausen, Wied. Ann. **31.** p. 737. 1887; W. Nernst, Wied. Ann. **31.** 760. 1887.

2) A. v. Ettinghausen u. W. Nernst, Wied. Ann. **33.** p. 475. 1888.

3) E. van Everdingen, Comm. from the Phys. Lab. at the University of Leiden, Nr. 42. 1898.

Digitized by Google

mit Hülfe von nur *angelegten* Thermoelementen, wie sie Hr. van Everdingen vorgenommen hat, nicht unterdrücken.

VI. Wie im Vorstehenden eine *erste* Correction der früheren Formeln durch mit der magnetischen Feldstärke streng oder angenähert *proportionale* Glieder hergestellt ist, so kann man eine *zweite* durch in ihr *quadratische* Ausdrücke bilden und dabei dieselben beiden Wirkungen des magnetischen Feldes darstellen, die oben in Betracht gezogen sind.

Ein *umkehrbarer* Vorgang wird sich ausdrücken in einem Zusatzglied zu der thermodynamischen Function ξ von der durch die Symmetrieverhältnisse bestimmten Form

$$\xi_2' = R^2(\Theta_2(u T_x + v T_y) + \Theta_2' w T_z); \tag{77}$$

in ihm sind Θ_2 und Θ_2' Functionen der Temperatur — vielleicht auch etwas mit der Feldstärke variabel —, in erster Annäherung Constanten; die Z-Axe ist dabei wieder parallel zu den magnetischen Kraftlinien angenommen.

Für die thermomagnetische Ergänzungskraft K_2 folgt hieraus nach (18)

$$X_2 = R^2 \Theta_2 T_x, \quad Y_2 = R^2 \Theta_2 T_y, \quad Z_2 = R^2 \Theta_2' T_z, \tag{78}$$

für die galvanomagnetische Wärmeströmung nach (38)

$$\mathfrak{U} = - R^2 \Theta_2 T u, \quad \mathfrak{V} = - R^2 \Theta_2 T v, \quad \mathfrak{W} = - R^2 \Theta_2' T w. \tag{79}$$

Nimmt man erst T_x, sodann w gleich Null, so erhält man erst eine Kraft K_2 parallel zu dem resultirenden Temperaturanstieg, sodann eine Wärmeströmung parallel zu dem elektrischen Strom. Diese Vorgänge sind also streng *longitudinal*.

Einen *nicht umkehrbaren* Vorgang liefert die Annahme von mit dem Quadrat der Feldstärke variirenden elektrischen und thermischen Leitfähigkeiten, d. h. die Einführung der gleichfalls den Symmetrieverhältnissen entsprechenden Ansätze

$$\left\{\begin{array}{ll} u = (\lambda + \lambda_2 R^2)(X + X_0), & -U = (\Lambda + \Lambda_2 R^2) T_x, \\ v = (\lambda + \lambda_2 R^2)(Y + Y_0), & -V = (\Lambda + \Lambda_2 R^2) T_y, \\ w = (\lambda + \lambda_2' R^2)(Z + Z_0), & -W = (\Lambda + \Lambda_2' R^2) T_z. \end{array}\right. \tag{80}$$

In ihnen bezeichnen die λ_2, λ_2', Λ_2, Λ_2' Constanten, welche den Einfluss des magnetischen Feldes messen; die Z-Axe ist wiederum den Kraftlinien parallel liegend gedacht. Auch hier

Digitized by Google

folgen bei verschwindendem $(Z + Z_0)$, bez. T_z rein *longitudinale* Wirkungen.

Indessen ist zu bemerken, dass zwischen diesen und den durch die Function ξ_2' gegebenen Vorgängen ein wesentlicher Unterschied besteht, dem im Falle der früher betrachteten transversalen Effecte nichts Aehnliches entspricht. ξ_2' liefert direct eine elektromotorische Kraft, bez. eine Wärmeconvection, während die durch das System (80) ausgesprochenen Leitfähigkeitsänderungen zwar unter gewissen Umständen einer solchen Kraft, bez. einer solchen Convection ähnlich wirken, unter anderen aber auch nicht.

Den thermomagnetischen Effect müsste man sich auf Grund der Ansätze (80) so erklären, dass man als Folge der geänderten thermischen Leitfähigkeit ein geändertes Temperaturgefälle annähme, das dann nach den Formeln (44) eine Aenderung der ursprünglichen elektromotorischen Kraft bewirken würde. Bei der Hervorbringung des galvanomagnetischen Effectes könnte dagegen die Aenderung beider Leitfähigkeiten zusammenwirken.

Am genauesten ist bisher der longitudinale *thermomagnetische* Effect untersucht und z. B. bei *Wismuth* von recht bedeutender Grösse gefunden worden. Da seine Erklärung mit Hülfe des durch (80) eingeführten irreversibeln Vorganges eine merkliche Veränderung der thermischen Leitfähigkeit im magnetischen Felde voraussetzt, so ist von Wichtigkeit, dass Hr. Nernst eine solche bei seinen bez. Versuchen durchaus nicht nachzuweisen vermochte.[1]) Man wird daher der Annahme, dass die longitudinalen Effecte auf dem durch (77) dargestellten reversibeln Vorgang beruhen, vorläufig wohl den Vorzug geben.

Da bei dieser Annahme der thermomagnetische und der galvanomagnetische Effect auf dieselbe Constante, bez. dieselbe Temperaturfunction Θ_2 zurückgeführt ist, so wären quantitative Beobachtungen über beide Wirkungen an demselben Material von grosser Wichtigkeit. Dergleichen fehlen indessen bisher.

Was aus den vorliegenden Beobachtungen zu schliessen

1) W. Nernst, Wied. Ann. 31. p. 783. 1887.

Digitized by Google

ist, geht dahin, dass der thermomagnetische Effect bei *kleinen* Feldstärken R mit deren Quadrat, bei *grösseren* näher mit R selbst proportional ist[1]), und dass die aus dem galvanomagnetischen Wärmestrom folgende elektromotorische Kraft jederzeit in dem Sinne wirkt, dass der primäre Strom durch sie *geschwächt* wird.[2])

Ersteres stimmt, wenn man bedenkt, dass der Ansatz (77) als ein Correctionsglied zu dem früheren (42) hinzugefügt ist und bei stark anwachsendem R nothwendig allmählich unvollständig werden muss, sowie dass die im Inneren des stromdurchflossenen Metalles herrschende und direct zur Wirkung kommende magnetische Feldstärke R_i der äusseren R nicht streng proportional ist, mit unseren Resultaten überein.

Dass auch letzteres durch unsere Formeln richtig gegeben wird, zeigt die folgende Ueberlegung.

Verläuft der primäre Strom parallel der X-Axe, so sind die durch ihn bedingten Temperaturgefälle T_x, T_y nach den für den *reversibeln* Vorgang gültigen Formeln (79) und nach den für den stationären Zustand charakteristischen Bedingungen $U + \mathfrak{U} = 0$, $V + \mathfrak{V} = 0$ gegeben durch

$$\mathfrak{U} = - R^2 \Theta_2 T u = - U = A T_x - M R T_y,$$
$$\mathfrak{V} = 0 = - V = A T_y + M R T_x.$$

Nach diesen Formeln ergiebt sich für den Werth von T_x

$$(A^2 + M^2 R^2) T_x = - R^2 A \Theta_2 T u;$$

aus ihm folgt nach (78) eine elektromotorische Kraft

$$X_2 = R^2 \Theta_2 T_x = - R^4 \Theta_2^2 A T u / (A^2 + M^2 R^2),$$

und diese wirkt — gleichviel welches Vorzeichen Θ_2 hat und ob M merklich ist — jederzeit dem primären Strom u entgegen.

Göttingen, im April 1898.

1) W. Nernst, l. c. p. 783.
2) W. Nernst, l. c. p. 785.

(Eingegangen 3. Januar 1899.)

Digitized by Google

2. *Interferenz der Kathodenstrahlen;* *von G. Jaumann.*

(Im Auszuge mitgetheilt aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CVII. Abth. IIa. Juli 1898.)

(I. Mittheilung.)

In früheren Arbeiten[1]) wurde nachgewiesen, dass mitten zwischen zwei Kathoden eine *hellblaue scharfe Fläche* erscheint, welche bei unsymmetrischer Zuleitung zu den Kathoden sich *verschiebt.* Es wurde auch bereits mitgetheilt[2]), dass man, ohne in dem Recipienten etwas zu ändern, bloss durch Aenderung des Drahtsystemes, statt dieser hellblauen Fläche eine ziemlich scharfe *dunkle Fläche* erhalten kann, welche bei Aenderung der Symmetrie der Zuleitungen sich in derselben Richtung wie die helle Fläche verschiebt.

Diese beiden Flächen werden im Folgenden die helle und die dunkle Interferenzfläche (*J*-Fläche) genannt.

Bei fortgesetzter Vergrösserung der Unsymmetrie der Zuleitungen gehen beide *J*-Flächen, welche längst aus dem Feld gewandert waren, *ein zweites Mal in gleicher Richtung* durch das Feld.

Haben die Kathoden die Form von Cylindern mit parallelen Axen, so haben die *J*-Flächen die Form von hyperbolischen Cylindern. Die Wegdifferenz von den beiden Kathodenoberflächen zu der *J*-Fläche ist für alle Punkte einer *J*-Fläche ungefähr constant und der Grösse der Unsymmetrie der Zuleitungen zu den Kathoden merklich proportional.

Wirksam ist die Unsymmetrie: 1. des *Inductionscoefficienten* der Zuleitungen (es konnten mit Hülfe der *J*-Flächen kleine

1) G. Jaumann, Mitth. d. deutsch. math. Ges. zu Prag 1892; Wied. Ann. 57. p. 152. 1896.

2) G. Jaumann, Wied. Ann. 64. p. 264. Anm. 2. Januar 1898.

Digitized by Google

Selbstinductionen bis auf 2 Proc. gemessen werden); 2. der *Capacität* der Kathoden und 3. des *Widerstandes* der Zuleitungen.

Es wird gezeigt, dass es die *stehenden Hertz'schen Grund*schwingungen des Drahtsystems sind, welche die interferirenden Strahlen erzeugen, und dass diese Strahlen *Kathodenstrahlen* sind.[1])

Der Beweis, dass die Kraftschwingungen in den Normalen beider Kathodenflächen nach aussen gezählt *gleichgerichtet* sein müssen, damit die *helle J*-Fläche auftritt, lässt keinen Einwand offen. Der Beweis, dass diese Kraftschwingungen *entgegengesetzt* gerichtet sein müssen, damit die *dunkle J*-Fläche auftritt, wird in derselben Weise aber noch ausführlicher geführt und nach der Meinung des Autors erbracht. Dieser Beweis ist, wenn anerkannt, der Beweis für die *undulatorische Natur der Kathodenstrahlen.*

Ferner wurde gezeigt[2]), dass es die *Phasendifferenzen* und nicht die Amplitudenverschiedenheiten der Schwingungen der beiden Kathoden sind, welche die *Verschiebung* der *J*-Flächen bewirken. Zunächst musste durch Rechnung gezeigt werden, dass die stehenden Hertz'schen Schwingungen der einzelnen Zweige eines verzweigten Oscillators überhaupt *Phasendifferenzen* haben können. Dieselben werden im Folgenden berechnet.

Die mannichfaltigen beobachteten Regeln der Verschiebung der *J*-Flächen entsprechen gut[3]) den so berechneten Phasendifferenzen der Schwingungen der Kathoden. Als Probe der Anwendbarkeit der Rechnung gelang die *Umkehrung* des Sinnes der durch eine gegebene Unsymmetrie des Oscillators bewirkten Verschiebung der *J*-Flächen blos dadurch, dass man cet. par. einen kleinen Condensator von 15 cm (el. Maass) Capacität neben die Kathoden schaltet.

Als Aufschlüsse über die Natur der Kathodenstrahlen ergeben sich ferner:

1. eine Bestimmung ihrer *Fortpflanzungsgeschwindigkeit* nach zwei principiell verschiedenen Methoden, welche ergaben, dass

1) G. Jaumann, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien **107.** p. 1001 ff.

2) G. Jaumann, l. c. p. 996 ff.

3) Ausgenommen das oft unerwartete, aber thatsächlich schwer vorauszusagende Vorzeichen derselben.

Digitized by Google

dieselbe bei 1 mm Hg Luftdruck der Grössenordnung nach gleich $^1/_{300}$ der Lichtgeschwindigkeit ist, und 2. der Nachweis, dass die Kathodenstrahlen (ausser ihrem longitudinalen variablen Vector, der variablen elektrischen Kraft) eine *scalare Variable* haben, deren Schwingungen die Ursache des *blauen* Leuchtens der verdünnten Luft sind, während das *carminrothe* Leuchten durch die Schwingungen der elektrischen Kraft direkt verursacht wird.

I. Capitel.

Phasendifferenzen der verzweigten Oscillatoren.

§ 1. *Wichtigste Formen der verzweigten Oscillatoren.* Die für die nächsten Zwecke vorliegender Arbeit verwendeten

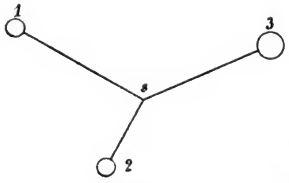


Fig. 1.

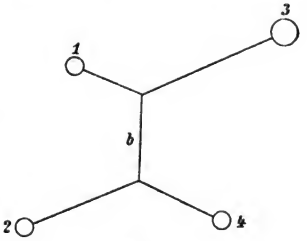


Fig. 2.

Formen der Oscillatoren sind in Fig. 1 und 2 dargestellt, und zwar: der *einfach verzweigte Oscillator* (Fig. 1), welcher aus drei Conductoren besteht, welche durch Drähte mit einem mittleren Verzweigungspunkt s verbunden sind, und der *zweifach verzweigte Oscillator*, welcher aus vier Conductoren besteht, welche paarweise durch Drähte verbunden sind, über welche eine Brücke b gelegt ist. Die Conductoren 1 und 2 mögen in beiden Fällen mit den zwei Kathoden kurz verbunden sein oder diese Kathoden selbst vorstellen.

§ 2. *Berechnung der Phasendifferenzen des einfach verzweigten Oscillators.* Bezeichnen wir mit k_{ij} die Capacität des Conductors i gegen den Conductor j, mit g_{ij} die Potentialcoefficienten der Conductoren, ferner mit J_1 und J_2 die Stromstärken in den Drähten $1s$ und $2s$ (Fig. 1), ihre Differential-

Digitized by Google

quotienten nach der Zeit durch Striche, endlich mit p_{ij} den Inductionscoefficienten des Drahtes i auf den Draht j und mit w_i den Widerstand des Drahtes i. Man erhält leicht die Gleichungen:

$$(1)\qquad \begin{cases} P_1 J_1'' + Q J_2'' + W_1 J_1' + U J_2' + G_1 J_1 + H J_2 = 0 \\ Q J_1'' + P_2 J_2'' + U J_1' + W_2 J_2' + H J_1 + G_2 J_2 = 0 \end{cases}$$

worin ist:

$$P_1 = p_{11} + p_{33} - 2p_{13}; \quad P_2 = p_{22} + p_{33} - 2p_{23};$$

$$Q = p_{12} + p_{33} - p_{13} - p_{23}$$

$$W_1 = w_1 + w_3; \quad W_2 = w_2 + w_3; \quad U = w_3.$$

$$G_1 = g_{11} + g_{33} - 2g_{13}; \quad G_2 = g_{22} + g_{33} - 2g_{23}$$

$$H = g_{12} + g_{33} - g_{13} - g_{23}.$$

Es ist hierbei vorausgesetzt, dass die Wellenlänge in den Drähten gegen die Länge derselben gross ist, sodass die Stromstärken J_1 und J_2 nur von der Zeit abhängen.

§ 3. *Gleichungen für* $(J_1 + J_2)$ *und* $(J_1 - J_2)$. Wir beschränken uns auf die Fälle, in welchen die Schwingungen der Kathoden mit *nahezu* gleicher, respective entgegengesetzter Phase und *nahezu* gleicher Amplitude stattfinden. Es sind dies auch die wichtigsten und am besten beobachtbaren Fälle. Für diese Fälle nimmt entweder $(J_1 + J_2)$ oder $(J_1 - J_2)$ einen sehr kleinen Werth an, welchen wir gegen endliche Grössen vernachlässigen können. Wir addiren und subtrahiren die Gleichungen (1). So ergibt sich:

$$(2\,a)\qquad \begin{cases} P(J_1'' + J_2'') + \Delta P(J_1'' - J_2'') + W(J_1' + J_2') + \Delta W(J_1' - J_2') \\ \qquad + G(J_1 + J_2) + \Delta G(J_1 - J_2) = 0 \end{cases}$$

$$(2\,b)\qquad \begin{cases} p(J_1'' - J_2'') + \Delta P(J_1'' + J_2'') + w(J_1' - J_2') + \Delta W(J_1' + J_2') \\ \qquad + g(J_1 - J_2) + \Delta G(J_1 + J_2) = 0. \end{cases}$$

Digitized by Google

Hierin ist:

$$P = P_1 + P_2 + 2Q; \quad p = P_1 + P_2 - 2Q;$$

$$W = W_1 + W_2 + 2U; \quad w = W_1 + W_2 - 2U;$$

$$G = G_1 + G_2 + 2H; \quad g = G_1 + G_2 - 2H;$$

$$\Delta P = P_1 - P_2; \quad \Delta W = W_1 - W_2; \quad \Delta G = G_1 - G_2.$$

Die Grössen ΔP, ΔW und ΔG können *beliebig gross* sein.

§ 4. *Die zwei Schwingungen des nahezu symmetrischen Oscillators.* In jedem nahezu symmetrischen, einfach verzweigten Oscillator sind *zwei Schwingungen von völlig verschiedener Schwingungsdauer und völlig verschiedener Dämpfung* möglich, welche wir als *Schwingung I* und *Schwingung II* unterscheiden wollen. *Bei Schwingung I sind die Schwingungen der Kathoden nahezu gleich und nahezu von gleicher Phase.* Die Schwingung des Conductors 3 hat hierbei nahezu doppeltes Ausmaass und nahezu entgegengesetzte Phase wie die Schwingungen der Kathoden. Bei *Schwingung II sind die Schwingungen der Kathoden nahezu gleich gross und nahezu entgegengesetzt gerichtet*, d. h. ihre Phasendifferenz ist nahezu gleich einer halben Schwingungsdauer. In diesem Falle sind die Schwingungen des dritten Conductors nahezu Null, sein Einfluss auf den Verlauf der Schwingungen der Kathoden aber, wie man aus dem Folgenden ersieht, keineswegs unwichtiger als bei Schwingung I.

§ 5. *Die nahezu amplitudengleichen und nahezu phasengleichen, bez. nahezu entgegengesetztphasigen Schwingungen bei nicht symmetrischen Oscillatoren.* Die Schwingungen I oder II, § 4, sind auch für viele nicht symmetrische Oscillatoren möglich.

Wir setzen für *Schwingung I*:

$$J_1 = J + \delta J \text{ und } J_2 = J - \delta J \tag{3 I}$$

es ist also[1]):

$$J_1 + J_2 = 2J \text{ und } J_1 - J_2 = 2\delta J$$

1) Hier unterlief mir (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **107.** p. 931) ein Vorzeichenfehler.

Digitized by Google

und für *Schwingung II*:

$$(3\,\mathrm{II}) \qquad J_1 = J + \delta J \text{ und } J_2 = -J + \delta J;$$

es ist also:

$$J_1 + J_2 = 2\delta J \text{ und } J_1 - J_2 = 2J.$$

Der Vortheil dieses Ansatzes ergiebt sich daraus, dass $(J_1 + J_2)$ bei Schwingung I denselben Werth hat wie $(J_1 - J_2)$ bei Schwingung II und umgekehrt. Wenn man nun die symmetrische Gestalt der Gleichungen (2a) und (2b) in Bezug auf $(J_1 + J_2)$ und $(J_1 - J_2)$ berücksichtigt, so erkennt man, dass es *nur nöthig ist, die Rechnung für einen Fall, z. B. für die Schwingung I, durchzuführen. Man erhält hieraus alle Gleichungen für die Schwingung II, wenn man beziehungsweise P, W und G mit p, w und g vertauscht und umgekehrt.*

Sowohl die Schwingungen von J und δJ, als von ihren Differentialquotienten nach der Zeit J', $\delta J'$, J'' und $\delta J''$ lassen sich für jede der incohärenten Schwingungen I und II in je zwei gegeneinander um eine Viertelwellenlänge verschobene Theilschwingungen zerlegen. Die Dämpfungszahl derselben sei α, die Schwingungszahl $x/2\pi$. Die Amplituden der zwei Theilschwingungen von J können beliebig angenommen werden. Die Amplituden der zwei Theilschwingungen von δJ sind unendlich klein und mögen mit $\delta\varepsilon$ und $\delta\eta$ bezeichnet werden. In folgender Tabelle sind die Amplituden aller dieser 12 Theilschwingungen angegeben.

Tabelle 4.

	$e^{-\alpha t}\sin xt$	$e^{-\alpha t}\cos xt$
J	1	0
J'	$-\alpha$	$+x$
J''	$\alpha^2 - x^2$	$-2\alpha x$
δJ	$\delta\varepsilon$	$\delta\eta$
$\delta J'$	$-\alpha\delta\varepsilon - x\delta\eta$	$x\delta\varepsilon - \alpha\delta\eta$
$\delta J''$	$(\alpha^2 - x^2)\delta\varepsilon + 2\alpha x\delta\eta$	$-2\alpha x\delta\varepsilon + (\alpha^2 - x^2)\delta\eta$

Hiernach bedeutet $2\delta\varepsilon$ die *Verschiedenheit der Amplitude* der totalen Schwingungen der beiden Kathoden. $\delta\eta$ bestimmt

Digitized by Google

die *Phasenverschiebung* der Schwingungen beider Kathoden. Es handelt sich um die Berechnung von $\delta\varepsilon$ und $\delta\eta$ aus den Gleichungen (2a) und (2b).

§ 6. *Beziehung zwischen $\delta\eta$ und der Phasenverschiebung der Schwingungen der beiden Kathoden.*

In Fig. 3 stelle für den Fall *Schwingung I* die vollausgezogene Wellenlinie J eine Function der Zeit dar, ihre Ampli-

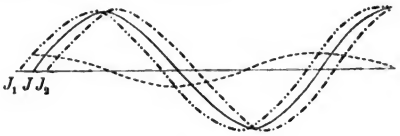


Fig. 3.

tude ist 1. Die gestrichelte Curve stelle δJ vor, ihre Amplitude ist $\delta\eta$. Subtrahiren bez. addiren wir die Ordinaten dieser zwei Curven, so erhalten wir nach (3 I) die Schwingung J_2 bez. J_1 in Fig. 3 dargestellt durch $\left\{\begin{array}{l}\text{———}\\ \text{– – – –}\end{array}\right.$. Falls $\delta\eta$ *positiv* ist, *bleibt* also bei *Schwingung I* die Schwingung J_1 der Kathode 1 *zurück* um die Zeit $\delta\tau$, wobei sich leicht ergiebt

$$\text{(5 I)} \qquad \delta\tau = \frac{2\delta\eta}{x}\,.$$

In Fig. 4 stelle für den Fall *Schwingung II* die vollausgezogene Linie J vor, die ..... Linie stelle $-J$ vor, die

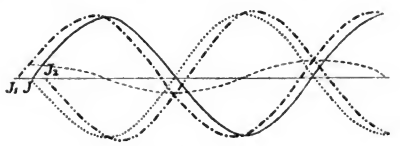


Fig. 4.

– – – – – Linie stelle δJ vor. Dann stellt die —.—.— Linie $(J + \delta J)$, also nach (3 II) J_1 dar, und die —..—..— Linie stellt $(-J + \delta J)$, also nach (3 II) J_2 dar. Falls $\delta\eta$ *positiv* ist,

Digitized by Google

bleibt also bei *Schwingung II* die Schwingung J_1 der Kathode 1 *zurück* um die Zeit:

$$\delta\tau = \frac{2\delta\eta}{x}. \tag{5 II}$$

§ 7. *Schwingungszahl und Dämpfung* der nahezu amplituden- und phasengleichen, bez. entgegengesetztphasigen Schwingungen. Führen wir die Werthe $(J_1 + J_2) = 2J$ und $(J_1 - J_2) = 2\delta J$ aus (3 I) in die Gleichung (2a) ein, so enthält dieselbe endliche und unendlich kleine Glieder, welche letzteren wir vernachlässigen. So erhalten wir

$$PJ' + WJ + G = 0. \tag{2\alpha}$$

Hieraus bestimmt sich die Schwingungszahl x und Dämpfung α der *Schwingung I* zu

$$\alpha = \frac{W}{2P}, \quad x^2 = \frac{G}{P} - \frac{W^2}{4P^2} \tag{6 I}$$

und es gilt somit nach Vertauschung der grossen mit den kleinen Buchstaben für die *Schwingung II*:

$$\alpha = \frac{w}{2p}, \quad x^2 = \frac{g}{p} - \frac{w^2}{4p^2}. \tag{6 II}$$

§ 8. *Bedingung für die Phasengleichheit bei einem unsymmetrischen Oscillator.* Führen wir hingegen die Werthe $(J_1 + J_2) = 2J$ und $(J_1 - J_2) = 2\delta J$ aus (3 I) in die Gleichung (2b) ein und vernachlässigen die unendlich kleinen Grössen, so ergiebt sich

$$\Delta P . J' + \Delta W . J + \Delta G . J = 0, \tag{2\beta}$$

woraus folgt:

$$\Delta P . G - \Delta G . P = 0, \quad \Delta P . W - \Delta W . P = 0. \tag{7 I}$$

Nur wenn diese beiden Bedingungen erfüllt sind, ist jeder einfach verzweigte Oscillator einer Schwingung I fähig, bei welcher die Kathoden mit *gleicher Amplitude und Phase* schwingen. Die zweite Schwingung dieses Oscillators ist im allgemeinen nicht der Schwingung II gleich.

Nach Vertauschung der grossen und kleinen Buchstaben erhalten wir:

$$\Delta P . g - \Delta G . p = 0, \quad \Delta P . w - \Delta W . p = 0. \tag{7 II}$$

Nur wenn diese beiden Bedingungen erfüllt sind, ist der Oscillator einer Schwingung II fähig, bei welcher die Kathoden

Digitized by Google

mit *entgegengesetzter Phase und gleicher Amplitude* schwingen. Gleichzeitig kann ein Oscillator die Bedingungen (7 I) und (7 II) nur erfüllen, wenn

$$\Delta P = \Delta G = \Delta W = 0,$$

d. h. wenn er symmetrisch ist, oder wenn

$$\frac{G}{g} = \frac{P}{p} = \frac{W}{w}$$

ist, ein für uns uninteressanter Fall.

§ 9. *Phasenverschiebung der Schwingungen der beiden Kathoden.* Betrachten wir den Fall, dass nicht die Werthe ΔP, ΔW und ΔG, sondern die Werthe $\Delta P - \delta P$, $\Delta W - \delta W$ und $\Delta G - \delta G$ die Bedingungen (7 I) erfüllen, worin δP, δW und δG unendlich klein sind, während ΔP, ΔW und ΔG wie bisher *beliebig gross* angenommen werden. Setzen wir dies und die Werthe aus (3 I) in Gleichung (2b) ein, so erhalten wir die Gleichung (2b'), welche nur unendlich kleine Glieder enthält:

$$(2\,b')\quad p\,.\,\delta J'' + J''\,.\,\delta P + w\,.\,\delta J' + J'\,.\,\delta W + g\,.\,\delta J + J\,.\,\delta G = 0.$$

Nun setzen wir die Werthe aus Tabelle 4 ein. Die folgende Tabelle 8 I stellt dann die 10 Summanden der Gleichung (2b') dar, wenn man jedes Glied dieser Tabelle mit seinem Zeilen- und Columnentitel multiplicirt.

Tabelle 8 I.

	δP	δW	δG	$\delta \varepsilon$	$\delta \eta$
$e^{-\alpha t}\sin xt$	$\alpha^2 - x^2$	$-\alpha$	1	$p(\alpha^2 - x^2) - w\alpha + g$	$x(2p\alpha - w)$
$e^{-\alpha t}\cos xt$	$-2\alpha x$	$+x$	0	$-x(2p\alpha - w)$	$p(\alpha^2 - x^2) - w\alpha + g$

Da diese Gleichung für jeden Werth von t gelten muss, so muss die Summe jeder Zeile der Tabelle für sich gleich Null sein. Dies giebt zwei lineare Gleichungen zur Bestimmung der Unbekannten $\delta\varepsilon$ und $\delta\eta$.

Die Determinante D der Coefficienten von $\delta\varepsilon$ und $\delta\eta$ bleibt, solange x nicht imaginär ist, *immer positiv*, und zwar gilt

$$(9\,I)\quad \left\{ \begin{array}{c} D\,.\,P^3 = P(gP - Gp)^2 + W(gP - Gp)(pW - Pw) \\ + G(pW - Pw)^2. \end{array} \right.$$

Digitized by Google

Für Schwingungen von *nahezu entgegengesetzter Phase* sei die hieraus durch Vertauschung der grossen mit den kleinen Buchstaben gebildete Determinante d.

Setzen wir in Tabelle 8 I z. B. $\delta W = \delta G = 0$, so ergiebt sich aus den zwei Gleichungen, welche sie vorstellt, das Verhältniss $\delta\eta : \delta P$. Ferner setzen wir den Werth $\delta\tau$ statt $\delta\eta$ aus (5 I) ein und erhalten das Schlussresultat: *die Phasenverschiebung für nahezu amplitudengleiche und nahezu gleichphasige Schwingungen:*

$$(10\,\mathrm{I}) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial\tau}{\partial P} = \dfrac{2}{PD}(gW - Gw), \\ \dfrac{\partial\tau}{\partial W} = \dfrac{2}{PD}(gP - Gp), \\ \dfrac{\partial\tau}{\partial G} = \dfrac{2}{PD}(wP - Wp). \end{cases}$$

Vertauschen wir hingegen P, W und G mit p, w und g, was *einen Zeichenwechsel* bewirkt, und führen den Werth $\delta\tau$ aus (5 II) ein, was *keinen weiteren Zeichenwechsel* bewirkt, so erhalten wir: *die Phasenverschiebung für nahezu amplitudengleiche und nahezu entgegengesetztphasige Schwingungen:*

$$(10\,\mathrm{II}) \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial\tau}{\partial P} = \dfrac{2}{pd}(Gw - gW) \\ \dfrac{\partial\tau}{\partial W} = \dfrac{2}{pd}(Gp - gP) \\ \dfrac{\partial\tau}{\partial G} = \dfrac{2}{pd}(Wp - wP) \end{cases}$$

$\delta\tau$ ist sowohl in (10 I), als in (10 II) die Zeit, um welche die Schwingung an der Kathode 1 *zurückbleibt* gegen die Schwingung an der Kathode 2, wenn die Differenzen $P_1 - P_2 = \Delta P$, $W_1 - W_2 = \Delta W$ und $G_1 - G_2 = \Delta G$ um bez. δP, δW und δG *grösser* sind, als sie sein sollten, damit bez. (7 I) oder (7 II) erfüllt ist.

In derselben Weise wie die Gleichungen (10) für $\delta\tau$ berechnet man aus (8 I) die partiellen Differentialquotienten $\partial\varepsilon/\partial P$, $\partial\varepsilon/\partial W$ und $\partial\varepsilon/\partial G$. Da jedoch diese Werthe sich in complicirterer Form aus den Constanten des Oscillators bestimmen und uns weniger interessiren, so schreibe ich sie hier nicht an.

Digitized by Google

§ 10. Gleichzeitig mit den Phasenverschiebungen treten bei Symmetrieänderung der Zuleitungen *Amplitudenverschiedenheiten* auf. Deshalb haben solche Oscillatoren experimentelles Interesse, welche die Bedingung $\partial \varepsilon / \partial P = 0$ erfüllen. Bei diesen kann man die Phasenverschiebung $\partial \tau / \partial P$ für grössere Intervalle δP beobachten, ohne durch die auftretende Amplitudenverschiedenheit gestört zu werden.

Sonst sind noch wegen der Einfachheit, welche für sie die Gleichungen (10 I) und (10 II) annehmen, für quantitative Zwecke zu bevorzugen: 1. der für *Widerstandsunsymmetrie unempfindliche Oscillator*, für welchen

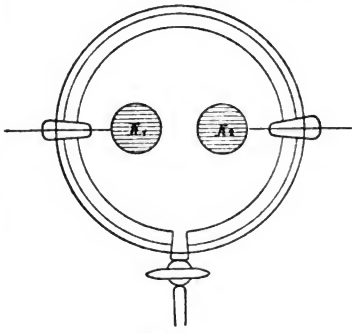


Fig. 5.

$$\frac{\partial \tau}{\partial W} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{P}{p} = \frac{G}{g}$$

und 2. der für Capacitätsunsymmetrie unempfindliche Oscillator, für welchen

$$\frac{\partial \tau}{\partial G} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{P}{p} = \frac{W}{w}$$

ist. *Die Empfindlichkeit des ersteren Oscillators* $(P/p = G/g)$ *für Längenverschiedenheiten,* (δP) *der Zuleitungen zu den Kathoden ist desto grösser, je besser leitend die Zuleitungen sind, er zeigt für sehr schwach gedämpfte Schwingungen ungemein rasche Phasenverschiebungen*[1]) *bei geringer Unsymmetrie der Inductionscoefficienten oder Capacitäten der Zuleitungen zu den Kathoden.*

II. Capitel.

Die Versuchsanordnungen.

§ 11. *Der Recipient und die Kathoden.* Der Recipient hat cylindrische Form (Durchmesser 10 cm, Seitenlänge 5 cm). Die Basisflächen sind durch 7 mm starke, aufgeschliffene

1) Welche freilich ihr Vorzeichen leicht wechseln.

Digitized by Google

Spiegelglasplatten verschlossen. Die Kathoden K_1 K_2 sind Zinkcylinder mit parallelen, auf den Spiegelglasplatten senkrechten Axen.

Vielfach wurde auch ein doppelt so grosser glockenförmiger Recipient verwendet, dessen Basisfläche von 20 cm Durchmesser durch eine 15 mm starke Spiegelglasplatte verschlossen und vertical gestellt wurde. Der Druck wurde mit Hülfe eines Mac-Leod'schen Manometers gemessen. Er betrug zwischen 2,0 und 0,1 mm Hg gewöhnlich 1,2 und 0,5 mm Hg.

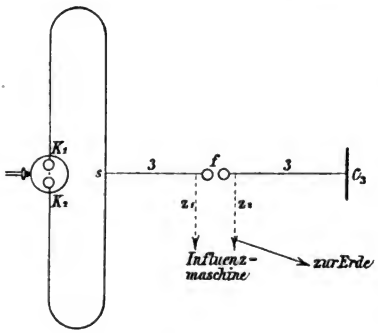


Fig. 6.

Man darf nie bei kleinerem Druck und mit stärkeren Schwingungen arbeiten, als nöthig ist, damit die betreffende Erscheinung sich überhaupt anregen lässt und dann ruhig bestehen bleibt.

§ 12. *Directe (Hertz'sche) Anregung der Oscillatoren.* Der excitirende Funke f wird in einen Zweig des Oscillators geschaltet. Die einfachste Versuchsanordnung ist in Fig. 6 dargestellt. s ist der Schleifcontact, von welchem die Zuleitungen zu den Kathoden K_1 und K_2 ausgehen.

§ 13. *Magnetische (Blondlot'sche) Anregung der Oscillatoren.* Die Funkenstrecke f regt die Schwingung eines Oscillators $a_1 a_2$ (Fig. 7) an. Der Oscillator $a_3 a_4$ schwingt durch ein Solenoid, welches das Solenoid S inducirt, welches direct in einen Zweig des Oscillators geschaltet ist, z. B. in den Zweig 3 des einfach verzweigten Oscillators. Derselbe verliert hierdurch freilich seine Einfachheit, da das ganze angekoppelte System $a_1 a_2 a_3 a_4$ sich an seinen Schwingungen betheiligt. Die Einschaltung von $a_2 a_4$ rührt meines Wissens von Ebert her. Die beiden Solenoide S sind wohlisolirt voneinander um dasselbe Glasrohr von 4 cm Durchmesser gewunden, so dass sie eine doppel-

Digitized by Google

läufige Schraubenlinie bilden von 24 Windungen und 1 cm Windungsabstand. Jedes Solenoid hat also 12 Windungen und 2 cm Ganghöhe. Dieses Doppelsolenoid ist in Vaselinöl getaucht.

§ 14. *Elektrische (Lecher'sche) Anregung der Oscillatoren.* Eine Platte eines direct angeregten einfachen Oscillators wirkt elektrisch inducirend auf die nahe gegenüberstehende Platte C_3 des einfach verzweigten Oscillators (Fig. 6). Oefter wurde diese Anregung für den zweifach verzweigten Oscillator angewendet. Derselbe ist dann völlig der Lecher'sche Oscillator, nur mit dem Unterschiede, dass er nicht seitlich symmetrisch zu sein braucht, sondern gerade die Wirkung einer Unsymmetrie studirt wurde.

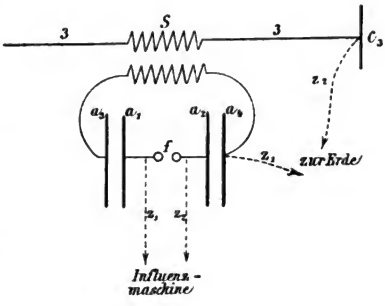


Fig. 7.

§ 15. *Vier Paralleldrähte mit Stegen.* Bei manchen Versuchen wurden mit Vortheil statt der Zweige 1 und 2 der Oscillatoren vier 10 m lange parallele Drähte d_1 bis d_4 (Fig. 8 und Fig. 9) verwendet, welche etwas über Kopfhöhe isolirt von einer Wand des Zimmers zur anderen gespannt sind. Sie haben 10 cm Abstand voneinander und sind paarweise überbrückt durch die Stege s_1 und s_2, welche von dem Beobachter aus mittels Schnurläufen längs der Drähte verschoben werden können. Man verbindet die Kathoden durch kurze gleichlange Drähte mit den Punkten $k_1 k_2$ der Drähte. Ueberbrückt man dann $d_2 d_3$ bei s und führt von der Mitte dieser Brücke einen Draht fort, so ist dieser der Zweig 3 eines einfach verzweigten Oscillators, dessen Kathodenzweige $ss_1 k_1$ und $ss_2 k_2$ durch Verschieben von s_1 und s_2 beliebig geändert werden können.

Verbindet man hingegen c_3 und c_4 kurz mit zwei Platten C_3 bez. C_4 und legt noch die Brücke b über, so hat man den doppelt verzweigten Oscillator. (Fig. 9.)

Digitized by Google

Ein Nachtheil, welcher mit der Verwendung dieser vier Paralleldrähte verbunden ist, liegt in dem Einflusse, welchen die frei übrig bleibenden Drahtenden $s_1 d_1$, $s_1 d_2$ etc. auf die Schwingung nehmen. Da die Capacität dieser Drahtenden jedoch nicht sehr gross ist, so stören sie bei vielen Versuchen nicht. Dafür ermöglicht diese Anordnung rasche und sehr genaue Messungen.

§ 16. *Elektrostatisches Anzünden der Kathodenstrahlen.* Versorgt man die Kathoden mit nicht allzu starken *reinen* Schwin-

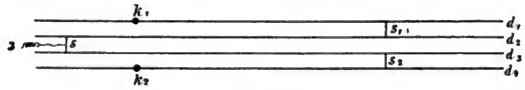


Fig. 8.

gungen, so bleibt das Vacuum zunächst völlig dunkel. Nun nähert man einen geriebenen Glas- oder Hartgummistab einen Augenblick lang dem Recipienten bis auf 50 cm und entfernt ihn dann. Sofort leuchtet das Vacuum *dauernd* auf, und man kann nun solange die Lichterscheinungen beobachten und beliebig an der Aufstellung variiren, alle Theile derselben zur

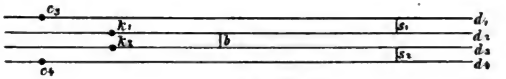


Fig. 9.

Erde ableiten etc., als der excitirende Funke springt. Diese bekannte Erscheinung bestätigt meine Ansicht, dass die Kathodenstrahlen zu ihrem Auftreten eine statische Kraft im Felde brauchen (vgl. § 34a), dann aber sich die günstigste statische Kraft durch ihre eigene elektromotorische Wirkung erhalten.[1])

Man wähle die Anregung für die folgenden Versuche so stark, dass das elektrostatische Anzünden leicht gelingt, aber nicht so stark, dass die Strahlung von selbst, ohne dieses Anzünden, auftritt.

1) Vgl. G. Jaumann, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien **107.** p. 1002 ff. 1898.

Digitized by Google

III. Capitel.

Entstehung der Interferenzflächen durch elektrische Schwingungen der Kathoden.

§ 17. *Dunkle Fläche bei dem unverzweigten Oscillator.* Den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit bildete ein Einwurf von E. Wiedemann und G. C. Schmidt, welche angeben, meine helle Interferenzfläche auch dann erhalten zu haben, wenn die beiden Kathoden mit den Endcondensatoren des Lecher'schen Oscillators verbunden wurden, obwohl doch diese nicht nur nicht gleichphasige, sondern sogar entgegengesetzte Schwingungen ausführen.[1])

Im Gegentheile sollte man erwarten, dass bei *entgegengesetzten* Schwingungen der Kathoden eine *dunkle* Fläche zwischen ihnen auftritt. Ich fürchtete nur anfangs, dass dieses Minimum stets zu flach sein würde, um wahrnehmbar zu sein. Um die Kathoden in entgegengesetzte Schwingungen zu versetzen, verwendete ich zunächst einen *unverzweigten* Oscillator. Thatsächlich erhält man damit eine dunkle Mittelfläche, den rothen Ballen[2]) oder den blauen Querstrich[3]), aber sämmtlich sehr undeutlich, auch ist die dunkle Fläche nicht verschiebbar.

§ 18. *Dunkle Interferenzfläche bei dem Lecher'schen und Blondlot'schen Oscillator.* Da die beabsichtigte unsymmetrische Verlängerung der Zweige dieser Oscillatoren ohne besondere Vorkehrungen unbequem ist, bediente ich mich der vier Paralleldrähte (§ 15). Die Aufstellung wurde nach Fig. 9 getroffen. Wenn die Stege s_1 und s_2 gleich weit von den Kathoden bei k_1 und k_2 entfernt sind, so hat man genau den Lecher'schen Oscillator. Es beschränkt sich nach dem elektrostatischen Anzünden das Leuchten des Vacuums auf einen elliptischen Raum unmittelbar um die Kathoden. Inmitten dieses blassblauen Raumes sieht man die *dunkle Interferenzfläche.* Verschiebt man einen der Stege s_1 oder s_2, so verschiebt sich die dunkle J-Fläche nach der Kathode mit längerer Zuleitung hin, das Leuchten dehnt sich immer mehr aus und wird stabil. Endlich schlagen die hyperbolischen Zweige der J-Fläche über

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. **60.** p. 514. 1897.
2) Vgl. G. Jaumann, l. c. p. 952.
3) l. c. p. 954.

Digitized by Google

der einen Kathode zusammen und sie verschwindet. Zwischen den Kathoden ist mittlerweile ein heller violetter Querstrich aufgetreten. Zu alledem ist nur eine Verschiebung des Steges um 15—20 cm erforderlich. Die Erscheinung ist durchaus nicht brillant, sondern sehr dunkel. Die weiteren Erscheinungen, namentlich das Wiederauftreten der dunklen J-Fläche in prächtiger Entwickelung bei grosser Verschiebung der Stege, vgl. w. u. § 33.

Mit dem Blondlot'schen Oscillator verlaufen die Erscheinungen ganz ähnlich. Die Spule S (Fig. 7) wurde dabei zwischen die Punkte $c_3 c_4$ (Fig. 9) geschaltet.

§ 19. *Dunkle Interferenzfläche bei dem einfach verzweigten Oscillator.* Der einfach verzweigte symmetrische Oscillator (Figg. 1 und 6) ist nach Capitel I ausser der einen Grundschwingung, zufolge welcher die Kathoden mit *gleicher* Phase schwingen, noch einer zweiten unabhängigen Grundschwingung fähig, zufolge welcher die Kathoden *entgegengesetzte* Schwingungen ausführen. Da nach § 18 die dunkle J-Fläche bei 1,2 mm Druck am schönsten ist und bei diesem Druck sich die helle Fläche noch nicht bildet, so musste erstere bei diesem Druck aufgesucht werden. Ich erwartete aus weniger wichtigen Gründen sie nicht zu finden, täuschte mich jedoch hierin. Die *dunkle Interferenzfläche* ist mit dem *einfach verzweigten* Oscillator (Fig. 1) sowohl bei *directer* Anregung (Fig. 6), als bei Blondlot'scher Anregung (Fig. 7) und Lecher'scher Anregung (§ 14) ebensogut zu erhalten, als bei dem zweifach verzweigten Oscillator. Ja sie ist bei dem einfach verzweigten Oscillator (bei 1,2 mm Druck) sogar noch viel schöner, weil das Leuchten des Vacuums viel heller ist und den ganzen Recipienten erfüllt und sie sich doch bei guter Aufstellung vollkommen schwarz und geradlinig, bez. hyperbolisch durch den ganzen Recipienten bis an die Glaswand erstreckt (vgl. Fig. 13 bez. 14). Sie kann für Verschiebungen des Schleifcontactes s (Fig. 6) sehr empfindlich gemacht werden.

§ 20. *Unabhängigkeit der hellen und der dunklen Interferenzfläche bei dem einfach verzweigten Oscillator.* Bei dem zweifach verzweigten Oscillator habe ich nur die dunkle J-Fläche, *nie die helle J-Fläche erhalten*, auch nicht bei niedrigem Druck. Bei dem einfach verzweigten Oscillator erhält man beide

Digitized by Google

J-Flächen zwar oft, aber nicht immer mit derselben Aufstellung bloss bei verschiedenem Druck. Bei directer Anregung (Fig. 6) ist die helle Fläche leicht, die dunkle schwerer zu erhalten. Man kann die Constanten des Oscillators leicht so wählen, dass die helle *J*-Fläche sehr schön auftritt und doch (auch bei 1,2 mm Druck) keine Andeutung der (durch den ganzen Recipienten sich erstreckenden verschiebbaren) dunklen *J*-Fläche (nicht zu verwechseln mit dem gewöhnlichen kurzen unverschiebbaren dunklen Zwischenraum zwischen den incohärenten blauen Lichtschichten) auftritt.

Umgekehrt habe ich bei der speciellen[1]) Aufstellung (§ 30) auch bei beliebig niedrigem Druck *keine Andeutung* der hellen *J*-Fläche erhalten, *wohl aber die dunkle Fläche bei jedem Druck zwischen 0,2—1,5 mm sehr deutlich* und verschiebbar. Sie ist bei niedrigem Druck etwas *breiter*, nicht schmäler als bei höherem Druck. Ein Oscillator, welcher beide *J*-Flächen zeigt, zeigt sie *bei 0,9 mm Druck* gleichzeitig, sodass die helle *J*-Fläche bei symmetrischer Zuleitung inmitten der breiteren dunklen Fläche liegt. Bei Verschiebung des Schleifcontactes verschieben sich beide *J*-Flächen in gleichem Sinne, aber mit etwas verschiedener Geschwindigkeit. Man sieht die (kürzere) helle *J*-Fläche hierbei besser in der Nähe der Verbindungslinie der Kathoden, die zwei Zweige der dunklen *J*-Fläche besser ausserhalb der unmittelbaren Nähe der Kathoden. Da man also, ohne an dem Recipienten etwas zu ändern, bei *jedem Druck* zwischen 0,5 und 1,0 mm blos durch Aenderungen an dem Oscillator entweder die helle oder die dunkle *J*-Fläche für sich oder beide zusammen erhalten kann, so sind *diese beiden J-Flächen nicht Formen derselben Erscheinung bei verschiedenem Druck, sondern voneinander unabhängige Erscheinungen*, die sich, wenn sie gelegentlich zusammen auftreten, übereinander legen, ohne sich zu stören.

Es bleibt noch zu erklären, warum die helle *J*-Fläche am deutlichsten bei 0,5 mm Druck ist, während die dunkle *J*-Fläche schon bei 1,2 mm Druck am deutlichsten ist. Es wirken da mehrere Umstände zusammen. Die helle Interferenz-

1) Ueberhaupt ist die helle *J*-Fläche bei einfach verzweigtem Oscillator mit *Solenoid*anregung niemals so schön entwickelt, als bei *directer* Anregung (§ 12).

Digitized by Google

fläche findet im Felde *ungünstige elektrostatische* Bedingungen vor, sie braucht deshalb eine *stärkere* Anregung und *niedrigeren* Druck. Freilich ist bei niedrigerem Druck auch die *Luminescenz* der Luft schwächer, dies hat aber für die helle Fläche wenig zu bedeuten, da sie ein scharfes Lumineszenz*maximum* ist. Für das Auftreten der dunklen Fläche, d. h. für das Ausbleiben der Kathodenstrahlen in der Mitte des Feldes, sind diese *elektrostatischen* Bedingungen *günstig*, sie braucht deshalb nur *schwache* Anregung und tritt schon bei *höherem* Druck auf, um so mehr als auch die *Luminescenz* der Luft bei höherem Druck stärker ist, was hier sehr ins Gewicht fällt, da die dunkle Fläche ein weniger scharfes Lumineszenz*minimum ist*.

§ 21. *Beide Interferenzflächen werden durch elektrische Schwingungen verursacht.* Zu diesem Nachweise muss man alle anderen Ursachen des Leuchtens des Vacuums ausschliessen. Es darf also, abgesehen von dem ersten elektrostatischen Anzünden (§ 16) der Strahlen, kein elektrostatischer Einfluss auf das Vacuum wirken. Es wurde mit dem *einfach* verzweigten Oscillator mit Solenoidanregung (Fig. 7) gearbeitet. Die Anode wurde metallisch zur Erde abgeleitet, die Kathoden wurden bei C_3 (Fig. 7) metallisch zur Erde abgeleitet, endlich wurde auch eine der Platten $a_3 a_4$ (Fig. 7) metallisch zur Erde abgeleitet. Trotzdem tritt das Leuchten des Vacuums und die J-Flächen in genau derselben Weise auf, als wenn man elektrostatische Einflüsse nicht verhindert. Umgekehrt kann man ohne elektrische Schwingungen auch bei starken elektrostatischen Wirkungen die J-Flächen nicht erhalten. Verbindet man die Anode mit dem + Pol der Influenzmaschine, den Vereinigungspunkt s (Fig. 1) ohne Einschaltung eines Funkens oder besser mit Zwischenschaltung einer feuchten Schnur mit dem −Pol, so erhält man zwar ein unbedeutendes Leuchten des Vacuums, aber keineswegs eine Andeutung der J-Flächen.

Nun ist noch zu zeigen, dass die elektrischen Schwingungen *beider* Kathoden zusammenwirken müssen, um die J-Flächen zu erzeugen. Dies folgt vor allem aus der *hyperbolischen* Form (Figg. 12 und 14) der verschobenen J-Flächen, welche *Form* nur durch das *Zusammenwirken* der Schwingungen *beider* Kathoden entstehen kann.

Digitized by Google

Man erkennt ein Gleiches, wenn man einen *Glimmerschirm* zwischen die Kathoden bringt. Derselbe bringt die *J*-Flächen soweit zum Verschwinden, als er reicht, und stört sie in dem übrigen Theile des Feldes weniger.

§ 22. *Die helle Interferenzfläche wird durch gleichgerichtete Schwingungen der Kathoden verursacht.* Die Kathoden wurden beweglich gemacht, sodass man sie durch Drehung eines Schliffes während der Strahlung nähern und entfernen konnte. Nun kann man sehr einfach beweisen, dass die helle *J*-Fläche durch gleichgerichtete Schwingungen an den Kathoden verursacht wird. Man nähert die Kathoden während der Strahlung soweit, dass sie sich berühren. Hierbei verlässt die helle *J*-Fläche ihre mittlere Stellung nicht und wird etwas heller, länger und schärfer. Während der Berührung haben die Kathoden gewiss *gleich*gerichtete Potentialschwingungen, also sind allgemein solche gleichgerichtete Potentialschwingungen, genauer *gleichgerichtete Kraftschwingungen* in den Normalen an den einander zugekehrten Flächen der Kathoden die Ursache des Auftretens der *hellen Interferenzfläche* in mittlerer Lage. Hierbei ist daran zu erinnern, dass ich die helle Interferenzfläche ja zuerst in einspringenden Winkeln einer Kathode sah[1]), und von da erst zu zwei Kathoden überging.

§ 23. *Die dunkle Interferenzfläche wird durch entgegengesetzte Schwingungen der Kathoden verursacht.* Man führt den Beweis in derselben Weise wie vorhin. Es wurde zunächst die dunkle Fläche recht klar zu erhalten gesucht und dann wurden die Kathoden genähert. Je mehr man sie nähert, desto *undeutlicher* wird die dunkle Fläche. Schon bei 5 mm Entfernung der Kathodenoberflächen ist nur wenig von ihr zu sehen, bei völliger Berührung *verschwindet sie völlig.*

Man könnte jedoch annehmen, dass bei Näherung der Kathoden die blauen Hüllen einfach *genähert* werden und deshalb der dunkle Zwischenraum zwischen ihnen schmäler werden und endlich ganz verschwinden muss.[2]) Hierzu ist zu

1) G. Jaumann, Wied. Ann. 57. p. 153. 1896.

2) Deshalb habe ich auch, statt die Kathoden zu *nähern*, während der Strahlung eine (ganz kurze) Brücke aus dünnem Blech zwischen sie eingeschoben, bez. entfernt. *Das Einschieben der Brücke bringt die dunkle J-Fläche zum Verschwinden.* Eine längere Brücke bringt die *J*-Fläche

Digitized by Google

bemerken, dass diese gewöhnlichen dunklen Zwischenräume wirklich existiren, sich aber bei Entfernungsänderung der Kathoden *ganz anders verhalten* als die dunkle Interferenzfläche. 1. Die blauen, sich nicht erreichenden Hüllen bilden Schichten um die Kathoden, der ganze übrige Raum ist dunkel, die Dicke der Schichten wächst bei Entfernung der Kathoden und bei Herabsetzung des Druckes. 2. Das mattblaue Licht, welches die dunkle J-Fläche bildet, erfüllt den ganzen Recipienten, die dunkle Fläche ist nur ein schmaler ebener, bez. hyperbolischer Raum, das mattblaue Licht zieht sich bei *Entfernung* der Kathoden und bei *Herabsetzung* des Druckes zu Gunsten der dunklen J-Fläche zusammen, sodass diese bald den *ganzen Zwischenraum* zwischen den Kathoden verdunkelt. (Vgl. Fig. 10.)

Fig. 10.
Zuleitungen symmetrisch.

Hiermit allein ist schon nachgewiesen, dass die *dunkle Interferenzfläche nicht blos ein dunkler Zwischenraum ist.* Die Ursache, warum sie verschwindet bei Näherung der Kathoden, ist die, dass die Schwingungen, welche sie verursachen, bei grosser Nähe oder gar Berührung der Kathoden *nicht auftreten* können. Es sind diese Potentialschwingungen der Kathoden also *nicht* gleichgerichtet und somit, der Symmetrie des Oscillators wegen, *entgegengesetzt gerichtet,* wenn die dunkle J-Fläche in der Mitte des Feldes steht.

Ein zweiter schwerwiegender Beweis hierfür liegt darin, dass die *dunkle Interferenzfläche* allein auftritt bei Anwendung des Lecher'schen und des Blondlot'schen Oscillators, welche Oscillatoren nur *entgegengesetzte* Schwingungen der Kathoden verursachen können. Hingegen tritt bei Anwendung des *ein-*

nur an ihrer äusseren Seite zum Verschwinden. Brücken, welche ausserhalb des Recipienten über d_1 und d_4 (Fig. 8) gelegt werden, schädigen die dunkle J-Fläche nur, wenn sie sehr nahe an $k_1 k_2$ (Fig. 8) liegen, weiter ab begünstigen sie sogar begreiflicherweise die dunkle J-Fläche.

Digitized by Google

fach verzweigten Oscillators, welcher nach § 4 ff. ebensowohl *gleichgerichtete*, als *entgegengesetzte* Schwingungen der Kathoden bewirken kann, je nach den Constanten des Oscillators und der Anregung *blos* die dunkle Interferenzfläche (vgl. § 20) oder *blos* die helle Interferenzfläche, oder beide *J*-Flächen *gleichzeitig* auf.

Aufzuklären bleibt nur, wieso die directe oder Solenoidanregung (Figg. 6 oder 7) *in dem Zweige 3* im Stande ist, eine Schwingung in den Zweigen 1 und 2 *anzuregen*, an welcher *der Zweig 3* nicht oder nur in sehr geringem Maasse theilnimmt. Spricht nicht die Symmetrie dieses Oscillators gegen die Möglichkeit der Anregung entgegengesetzter Schwingungen der Kathoden vom Zweige 3 aus? Hierzu ist zu bemerken, dass diese Symmetrie dann, wenn die dunkle *J*-Fläche in der Mitte des Feldes steht, keine vollkommene, sondern ein Gleichgewichtsfall der Constanten des Oscillators nach (7 II) (§ 8) ist. *Selten steht der Schleifcontact s* (Fig. 6) *wirklich in der Mitte der Schlinge, wenn die dunkle J-Fläche in der Mitte des Feldes steht*, sondern der Schleifcontact steht dann um einige Centimeter ausserhalb der Mitte (nach der Seite jener Kathode hin, welche zufälligerweise eine etwas grössere Capacität hat). Ferner können die Oscillatoren nur in Bezug auf ihre Configuration symmetrisch gemacht werden, nicht in Bezug auf die *vor Eintritt* des excitirenden Funkens in dem Recipienten auftretenden Entladungserscheinungen.

Man kann das Vorhandensein der Schwingung II auch *objectiv* nachweisen. Die Kathoden wurden mit den Platten eines Bjerknes'schen Elektrometers kurz verbunden. Man erhält, wenn man den Oscillator auch *möglichst* symmetrisch macht, stets einen, wenn auch kleinen und etwas *zuckenden* Ausschlag des Elektrometers, dessen mittlerer Betrag einer statischen Ladung der Platten auf 12 Volt entspricht. Die Verschiebung des Schleifcontactes macht diesen Ausschlag *nicht um Bedeutendes grösser*, aber etwas ruhiger. Eine *statische* Potentialdifferenz können die Platten des Elektrometers nicht haben, da sie metallisch durch die Schleife $k_1 s k_2$ des Oscillators verbunden sind. Die Kathoden haben also eine *oscillatorische Potentialdifferenz*, welche 500 Volt in der Amplitude betragen dürfte. Es ist ausgeschlossen, dass die Kathoden des mög-

Digitized by Google

lichst symmetrischen Oscillators zufolge der Schwingung I diese oscillatorische Potentialdifferenz haben, daher ist dieselbe der Beweis für das Vorhandensein der Schwingung II.

IV. Capitel.

Verschiebung der Interferenzflächen bei continuirlicher Aenderung der Constanten des Oscillators.

§ 24. *Verschiebung der Interferenzflächen.* Wenn man von der symmetrischen Anordnung ausgehend eine der Constanten des Oscillators (z. B. die Selbstinduction eines Drahtes oder eine Capacität) continuirlich ändert, so verschiebt sich jede Interferenzfläche aus der Mitte des Feldes sehr bald bis an eine Kathode, wo sie verschwindet. Sie nimmt hierbei nach und nach die Form eines Astes aller hyperbolischen Cylinder an, deren Brennlinien die Axen der Kathoden sind. Die Mitte der Interferenzflächen verschiebt sich dabei sehr langsam, und solange sie den Kathoden nicht allzu nahe kommt, deutlich proportional der Verschiebung des Schleifcontactes s (Fig. 6). Die äusseren Zweige der J-Flächen bewegen sich dementsprechend ungleichförmig, und zwar solange noch die Zuleitungen zu beiden Kathoden nahezu symmetrisch sind, ebenso langsam wie die Mitte der J-Flächen, bei weiterer Verschiebung des Schleifcontactes aber immer rascher, bis sie endlich rasch über einer Kathode zusammenschlagen. (Vgl. Figg. 12 und 14.) Man ersieht hieraus mit hinreichender Genauigkeit, dass *die Differenz der Wege von den Axen der Kathoden* (*oder auch von ihren Oberflächen* aus im Radius) gemessen für die *ganze Erstreckung der Interferenzflächen ungefähr constant und der Verschiebung des Schleifcontactes merklich proportional ist.*

Für einen gegebenen *einfach verzweigten* Oscillator (Fig. 6) mit Solenoidanregung (Fig. 7) ist *die Richtung der Verschiebung der dunklen Interferenzfläche jener der hellen Interferenzfläche fast immer gleichgerichtet* und von gleicher Grössenordnung.

§ 25. *Verschiebung der J-Flächen bei Aenderung der Selbstinduction der Zuleitungen.* Wenn man, ohne die Länge der Zuleitungen zu den Kathoden zu ändern, eine derselben *zu einem Solenoid aufrollt*, so verschieben sich die Interferenzflächen, und zwar sowohl die helle, als die dunkle J-Fläche stets in jenem Sinne, in welchem sie sich bei dem betreffen-

Digitized by Google

den Oscillator verschieben, wenn man, statt diese Zuleitung einzurollen, dieselbe *verlängert*. Man merkt schon, wenn man in die Zuleitung 2 bis 3 Windungen von 4 cm Durchmesser

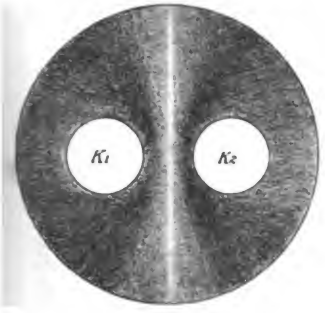


Fig. 11.
Zuleitungen symmetrisch.

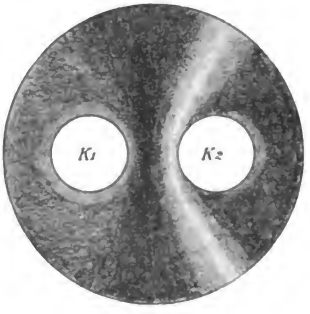


Fig. 12.
Zuleitung zu K_2 um 30 cm länger.

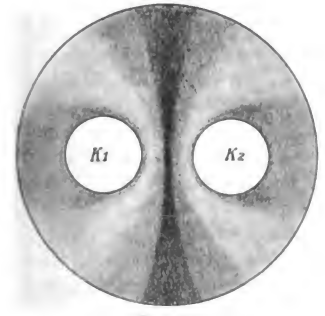


Fig. 13.
Zuleitungen symmetrisch.

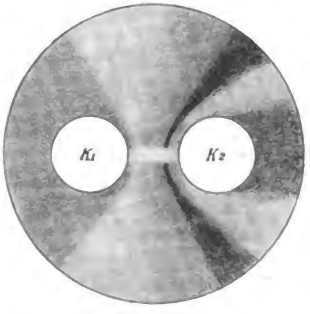


Fig. 14.
Zuleitung zu K_2 um 30 cm länger.

und 1 cm Ganghöhe rollt, die Verschiebung der J-Flächen, bei 10 Windungen sind dieselben schon aus dem Felde gewandert. *Längen*änderungen der Zuleitungen kann man vornehmen durch Einsetzen eines neuen Drahtes, besser aber durch Verschiebung des Schleifcontactes s (Fig. 6), oder der

Digitized by Google

Stege s_1 und s_2 (Figg. 8 und 9). Bei guten Aufstellungen muss ein *Längenunterschied von 1 cm* der beiden Zuleitungen schon eine eben sichtbare Verschiebung der Interferenzflächen bewirken. Bei 30—100 cm Längenunterschied (je nach den Constanten des Oscillators und der Dicke der Drähte) sind die J-Flächen schon durch das ganze Feld gewandert.

Was die *Richtung* dieser Verschiebung der J-Flächen betrifft, so soll dieselbe im Folgenden *rechtläufig* genannt werden, wenn die J-Fläche sich von der Kathode, deren Zuleitung kleinere Selbstinduction erhält, entfernt, hingegen *rückläufig*, wenn die J-Fläche sich zu der Kathode mit kürzerer Zuleitung bewegt.

Aufstellungen, bei welchen die J-Flächen *rechtläufig* sind, sind leicht zu finden. Seltener erhält man die rückläufige Verschiebbarkeit.[1])

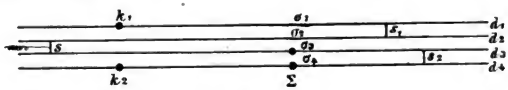


Fig. 15.

§ 26. *Beweis, dass die Hertz'schen Grundschwingungen die J-Flächen hervorrufen. a) Messung kleiner Selbstinductionen mit Hülfe der J-Flächen.* Die Empfindlichkeit der J-Flächen für unsymmetrische Selbstinductionen der Zuleitungen kann so gross gemacht werden, dass man dieselbe zur Messung kleiner Selbstinductionen verwenden kann.

Wie weit man hierbei gehen kann, ersieht man aus den folgenden Messungen: Es wurden in einem der Zweige 1 und 2 zwei Selbstinductionen *nebeneinander* geschaltet. Die reciproke Selbstinduction beider zusammen ist gleich der Summe der reciproken Selbstinductionen derselben, *vorausgesetzt, dass es sich um stehende Schwingungen handelt und die Wellenlänge derselben sehr gross ist.*

Es wurde hierbei Gebrauch gemacht von den vier Paralleldrähten (Fig. 8). Die zu *messende Selbstinduction* Σ wurde zwischen die Punkte σ_3 und σ_4 (Fig. 15) geschaltet. *Neben*

1) Beispiele für beides, vgl. G. Jaumann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien **107.** p. 973. 1898.

Digitized by Google

diese Selbstinduction Σ ist also die Drahtschleife $\sigma_3 s_2 \sigma_4$ geschaltet. Wenn in der (Fig. 15) gezeichneten Stellung der Stege die (dunkle) J-Fläche in der Mitte des Feldes ist, so ist die reciproke Selbstinduction der Schleife $\sigma_1 s_1 \sigma_2$ gleich der Summe der reciproken Selbstinductionen von Σ und der Schleife $\sigma_3 s_2 \sigma_4$.

Es gilt also, wenn a_2 die *Länge* von $\overline{\sigma_4 s_2}$ ferner a_1 die Länge von $\overline{\sigma_1 s_1}$, und s die Länge der Stege bedeutet[1])

$$\frac{1}{\Sigma} = \frac{1}{2a_1 + s} - \frac{1}{2a_2 + s}. \tag{11}$$

a) Σ ist ein Kupferdraht, 1 mm stark, 80 cm lang, und zwar ein Doppeldraht von 35 cm Länge, 10 cm Distanz, senkrecht von den Punkten $\sigma_3 \sigma_4$ herabhängend (die Zeichnungsebene in Fig. 15 ist horizontal zu denken) und dieselben verbindend.

a_2	a_1	Σ aus Gl. (11)	a_1 für $\Sigma = 80$ cm	Diff. Beob.–Rechn.
0 cm	− 1 cm	− cm	− 0,5 cm	− 0,5 cm
12	6	62	7,3	− 1,3
24	11	72	12,2	− 1,2
51	17	73	17,7	− 0,7
94	24	82	23,8	+ 0,2
110	26	88	25,0	+ 1,0
200	28	78	29,0	− 1,0
390	33	84	31,9	+ 1,1
∞[2])	36	82	35,0	+ 1,0
		Mittel: 87 cm		

1) Σ ergiebt sich aus Gleichung (11) in einer Einheit gemessen, welche gleich ist der Selbstinduction eines Stückes von $^1/_2$ cm Länge zweier paralleler Drähte von 1 mm Stärke und 10 cm Distanz. Ganz genau ist die Gleichung (11) nicht. Man sollte in derselben für s nicht die wirkliche Länge (10 cm) der Stege einsetzen, sondern eine auf obige Einheit reducirte Zahl. Dies fällt jedoch wenig ins Gewicht. Ferner wäre die *gegenseitige* Induction der Schleifen $\sigma_1 s_1 \sigma_2$ und $\sigma_3 s_2 \sigma_4$ zu berücksichtigen. Dieselbe könnte auch durch Verwendung zweier verschiedener Schaltungen experimentell eliminirt werden. Hierzu habe ich keine Zeit gefunden. Nicht zu vergessen ist auch, dass die *Capacität* von Σ und der freien Enden der Paralleldrähte stören muss

2) $a_2 = \infty$ bedeutet, dass der Steg s_2 ganz abgehoben wurde.

Digitized by Google

In Fig. 16 ist die beobachtete und die aus Gleichung (11) berechnete Curve dargestellt. Die Differenzen Beobachtung—Rechnung entsprechen völlig der Sicherheit, mit welcher man die *J*-Fläche in die Mitte des Feldes stellen kann.

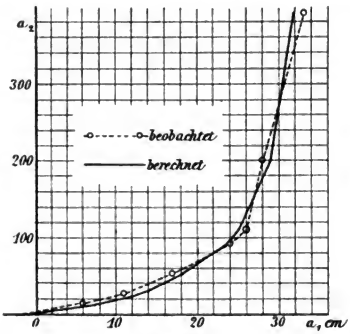


Fig. 16.

Es ist hiermit der Beweis geführt, dass es stehende Schwingungen sind, welche die J-Fläche erzeugen und dass ihre Wellenlänge gegen 100 cm gross ist, denn nur unter diesen Bedingungen gilt Gleichung (11). Es sind also die *stehenden Grundschwingungen des Oscillators, welche die J-Flächen erzeugen.*

b) Σ ist ein 300 cm langer, 1 mm starker Kupferdraht und zwar ein Doppeldraht von 145 cm Länge und 10 cm Distanz. Die Schleife Σ ist senkrecht zu den Paralleldrähten und reicht weit zum Fussboden herab.

a_2	a_1	Σ aus Gl. (11)	a_1 für $\Sigma = 300$ cm	Diff. Beob. – Rechn.
40	30	315	30	0
124	65	325	64	+ 1,0
189	80	300	80	0
289	97	320	93	+ 4
389	109	327	104	+ 5
489	122	342	110	+12
		Mittel: 322 cm		

Die Uebereinstimmung ist selbst hier, wo schon die Schleifen sehr lang sind, noch eine befriedigende, wenngleich man ein Anwachsen des beobachteten Werthes Σ bei grossen Werthen von a_2 bemerkt.

c) Σ ist derselbe 80 cm lange Kupferdraht, welcher unter a) verwendet wurde, zu einem *Solenoid* von 11 Windungen vom

Digitized by Google

Radius 1,2 cm und nahezu 1 cm Ganghöhe gerollt und zwischen σ_3 und σ_4 (Fig. 15) gespannt.

	a_2	a_1	Σ aus Gl. (11)	
$\overline{k_2\,\sigma_4} = 140$ cm	250	46	256	Mittel = 272 cm
	450	53	266	
$k_2\,\overline{\sigma_4} = 10$ cm	80	33	271	
	280	47	256	
	480	62	308	

Man erkennt die bedeutende Vergrösserung der Selbstinduction (im Verhältniss 272 cm : 78 cm = 3,5), welche der Draht zufolge des Aufrollens in ein Solenoid erfahren hat. Obgleich aber die Selbstinduction desselben auch nach dem Aufrollen nicht einmal so gross ist wie die unter *b*) gemessene, sind hier die Messungen viel weniger übereinstimmend. Die Ursache dürfte in der völlig geänderten Capacität von Σ nach dem Aufrollen liegen.

d) Σ ist der unter b) verwendete Kupferdraht von 300 cm Länge, jedoch zu einem Solenoid von 40 Windungen von 1,2 cm Radius, nahezu 1 cm Ganghöhe und gekrümmter Axe aufgerollt, welches zwischen die Punkte σ_3 und σ_4 (Fig. 15) gespannt wurde.[1])

Die Uebereinstimmung ist hierbei nur mehr der Grössenordnung nach vorhanden. Die Gleichung (11) ist also nicht mehr gut anwendbar. Die Wellenlänge der Schwingung darf gegen 1000 cm nicht mehr als gross angenommen werden. Durch das Aufrollen hat sich die Selbstinduction des Drahtes im Verhältniss (992 cm : 322 cm = 3,1) vergrössert.

§ 27. *Verschiebung der J-Flächen bei Aenderung der Capacität der Kathoden.* Das einseitige Anlegen einer Capacität auf Seite einer der Kathoden bewirkt eine Verschiebung der *J*-Flächen, deren Grösse und Richtung von den Constanten des Oscillators abhängt und welche der Grösse der angelegten Capacität ungefähr proportional ist. Man kann diese Verschiebung durch Anlegen einer gleichgrossen Capacität an die

1) Beobachtete Zahlen vgl. G. Jaumann, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien 107. p. 978. 1898.

Digitized by Google

zweite Kathode *genau compensiren*. Die Richtung der Verschiebung ist bei den meisten Oscillatoren dieselbe, als hätte man, statt eine Capacität an die eine Kathode anzulegen, die Selbstinduction der Zuleitung zu dieser Kathode vergrössert. Deshalb lässt sich die verschiebende Wirkung der angelegten Capacität auf die J-Fläche compensiren durch Verkürzung der Zuleitung zu dieser Kathode. Die J-Flächen kommen hierdurch zwar wieder in die Mitte des Feldes, *sind dann aber nicht mehr so schön entwickelt*. Die Grössenordnung der Verschiebung bei für Capacitätsänderungen gut empfindlichen Oscillatoren ist ungefähr 1 cm für je 50 cm (elektrostatisches Maass) angelegter Capacität. Merkbar ist bereits die Wirkung einer angelegten Capacität von 5—10 cm (elektrostatisches Maass). Aehnliche Wirkung wie die Veränderung der Capacität der Kathoden gegen die Erde hat die Veränderung der Capacität der Kathoden gegen C_3 (Fig. 6). Die *helle J-Fläche und die dunkle J-Fläche verschieben sich* (Oscillatoren mit directer Anregung § 18 manchmal ausgenommen) *im selben Sinne* für einen gegebenen Oscillator und eine gegebene Aenderung der Capacität einer der Kathoden.[1])

§ 28. *Verschiebung der J-Flächen zufolge Aenderung des Widerstandes der Zuleitungen.*

Die meisten Oscillatoren sind für die Einschaltung sehr kleiner elektrolytischer Widerstände einigermaassen empfindlich. Bei demselben Oscillator, welcher in § 30 beschrieben ist, geht bei Einschaltung eines Kupfervitriolröhrchens in die Zuleitung zu der Kathode 1 die dunkle J-Fläche desto mehr gegen die Kathode 1, je grösser die Distanz der Elektroden des Röhrchens ist. Diese Verschiebung kann durch entsprechende Verschiebung des Schleifcontactes s gegen die Kathode 2 compensirt werden, und zwar erfordert eine Distanz der Elektroden des Röhrchens von 0,1, 1, 3, 5 cm zur Compensation eine Verschiebung des Schleifcontactes um bez. 7, 11, 24, 60 cm. Auch für diese Compensation gilt dasselbe, was § 27 für die Compensation einer Capacitätsänderung durch Verschiebung des Schleifcontactes gesagt wurde. Nach derselben steht die J-Fläche

1) Beispiele für diese Verschiebbarkeit der J-Flächen in recht- und rückläufigem Sinn vgl. G. Jaumann, Sitzungsber. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Wien **107.** p. 980. 1898.

Digitized by Google

zwar wieder in der Mitte des Feldes, ist aber *nicht mehr so klar entwickelt.*[1])

§ 29. *Vollkommene Compensation einer Widerstandsänderung durch eine Capacitäts- und Inductionsänderung.* Es wurde auf Seite der Kathode 1 das Kupfervitriolröhrchen von 5 cm Elektrodendistanz eingeschaltet. Dasselbe erfordert zur Compensation eine Verschiebung des Schleifcontactes s um 60 cm gegen die Kathode 2, doch ist dann die J-Fläche zwar in der Mitte des Feldes, aber undeutlicher geworden. Hängt man, statt den Schleifcontact zu verschieben, ein Stanniolblatt von 15 cm² Fläche auf Seite 1 an und verschiebt dasselbe noch etwas gegen den Schleifcontact hin, so kann man auch damit die J-Fläche wieder in die Mitte des Feldes bringen, doch ist sie dann noch undeutlicher. Hängt man jedoch ein Stanniolblatt von 8 cm² Fläche auf Seite der Kathode 1 an und verschiebt den Schleifcontact um 40 cm gegen die Kathode 2, so erreicht man eine vollkommene Compensation. Die dunkle J-Fläche ist dann ebenso schön entwickelt wie bei dem symmetrischen Oscillator, auch sind die übrigen Lichterscheinungen an beiden Kathoden symmetrisch.

§ 30. *Umkehrung der Verschiebungsrichtung der J-Flächen durch Aenderung der Länge des excitirenden Funkens* bei directer Anregung (Fig. 6). Im allgemeinen hängt die *Rechtläufigkeit* oder *Rückläufigkeit*[2]) der J-Flächen nur von den *Constanten des Oscillators* und nicht von der Länge des excitirenden Funkens, überhaupt nicht von der Anregung ab. Eine Ausnahme bildet

1) Die dämpfende Wirkung dieser kleinen Röhrchen ist wahrscheinlich nicht so gross, als es ihrem galvanischen Widerstand entspricht. Sie sind kleine Condensatoren, welche mit einem Elektrolyten von sehr hoher dielektrischer Constanten gefüllt sind. Der grösste Theil des Stromes geht wahrscheinlich als dielektrischer Strom durch sie hindurch und ist deshalb ungedämpft. Würde man einen kleinen Condensator von *sehr* kleiner Plattendistanz, mit einem isolirenden Medium gefüllt, in die Zuleitung schalten, so würde derselbe fast keine Wirkung, jedenfalls aber keine *dämpfende* Wirkung haben, obwohl sein galvanischer Widerstand unendlich gross ist. Dass jedoch die eingeschalteten elektrolytischen Zellen nicht *bloss* als Condensatoren wirken, erkennt man daran, dass bei obigem Experiment ihre *Zuschaltung* wie eine *Verkleinerung* der Selbstinduction des betreffenden Zweiges wirkt.

2) Die Definition dieser Ausdrücke findet sich § 25.

Digitized by Google

ausschliesslich der einfach verzweigte Oscillator mit *directer* Anregung (Fig. 6). Hierbei ist nämlich der excitirende Funke in den Oscillator selbst geschaltet, und deshalb zählt *hier* die Funkenlänge zu den Constanten des Oscillators und hat den grössten Einfluss auf die Verschiebungsrichtung der J-Flächen.[1])

Die Erklärung dieser Umkehrung der Verschiebungsrichtung ist leicht. Ist der Widerstand des Funkens gross, aber seine anregende Wirkung klein, also die Strahlung in dem Recipienten und daher die *Dämpfung* in den Zweigen 1 und 2 klein, so ist das *Verhältniss* W/w [Gleichung (10 I), bez. Gl. (10 II), § 9] *gross*; ist der Widerstand des Funkens klein, aber seine excitirende Wirkung gross, so ist das Verhältniss W/w *klein*. Da die Grösse des Verhältnisses W/w bei gegebener Grösse von G/g das Vorzeichen von $\partial\tau/\partial P$, also die Verschiebungsrichtung der J-Flächen bestimmt, so erklären sich hieraus obige Experimente.

§ 30. *Umkehrung der Verschiebungsrichtung der J-Flächen bei anderer Wahl einer der Constanten des Oscillators.* Um einen schlagenden Beweis zu gewinnen, dass die J-Flächen sich so verschieben, wie es den in Gleichung (10 I) und (10 II) berechneten Phasendifferenzen entspricht, habe ich versucht, durch eine rasch und während der Strahlung vorzunehmende Abänderung einer *einzigen* Constanten des Oscillators die Rechtläufigkeit der J-Flächen in Rückläufigkeit zu verwandeln.

Hierzu eignet sich folgende Beziehung: Je kleiner die *gegenseitige Capacität* k_{12} der Kathoden gegen ihre *Capacität* $(k_{10} + k_{20})$ *gegen die Erde* ist, desto kleiner ist nach Capitel I G/g. Nun bestimmt sich die Phasenverschiebung $\delta\tau$ der Kathoden bei Verschiebung des Schleifcontactes (δP) nach Gleichung (10 II) zu

$$\frac{\partial\tau}{\partial P} = \frac{2w\,g}{p\,d}\left(\frac{G}{g} - \frac{W}{w}\right).$$

$\delta\tau$ ist die Zeit, um welche die Schwingung an der Kathode 1 zurückbleibt, wenn man die Selbstinduction der Zuleitung zu der Kathode 1 grösser macht, als es der Symmetrie entspricht. Der Factor vor der Klammer ist *stets positiv*. Wenn also $W/w > G/g$ ist, so muss die J-Fläche *rückläufig*

1) Näheres hierüber vgl. G. Jaumann, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien **107**. p. 983. 1898.

Digitized by Google

sein; wenn $W/w < G/g$ ist, so muss die J-Fläche *rechtläufig* sein. Man vergrössere also bei einem Oscillator, der *rückläufige* Interferenzflächen zeigt, die *gegenseitige Capacität* der Kathoden, was durch Nebenschaltung eines Condensators leicht zu erreichen ist. Hierdurch müssen die J-Flächen *rechtläufig* werden.

Es wurde ein einfach verzweigter Oscillator (Fig. 6) mit Solenoidanregung (Fig. 7) verwendet, dessen Schleife $k_1 s k_2$ aus 0,4 mm starkem Messingdraht besteht und 2×300 cm lang ist. Der Zweig 3 besteht aus Neusilberdraht von gleicher Stärke und 300 cm Länge. Recipient und Kathoden sind klein, Distanz derselben 2 cm, Druck 1,2 mm Hg. Die *dunkle J-Fläche* ist sehr schön entwickelt und *rückläufig*, und zwar entspricht einer Verschiebung des Schleifcontactes von +35 cm eine Wegdifferenz der Kathodenstrahlen von 1 cm.

Schaltet man während der Strahlung einen *Condensator neben* die Kathoden (derselbe besteht aus zwei Platten von 10 cm Durchmesser und 0,5 cm Distanz), so wird die dunkle Fläche *rechtläufig*, und zwar entspricht einer Verschiebnng des Schleifcontactes um −25 cm eine Wegdifferenz der Kathodenstrahlen von 1 cm. Durch Veränderung der Distanz der Platten dieses Condensators kann man die Rückläufigkeit der J-Flächen continuirlich, jedoch über eine Undeutlichkeitsstelle hinweg, in die Rechtläufigkeit übergehen lassen.

Hiermit ist bewiesen, dass man durch Vergrösserung von G/g das Vorzeichen von $\partial\tau/\partial P$ aus dem *positiven* in das *negative* verwandeln kann, und damit ist die *Anwendbarkeit der Gleichungen (10)* sichergestellt.

V. Capitel.

Wiederkehr der Interferenzflächen bei starker Unsymmetrie der Zuleitungen.

§ 31. *Unmittelbar aufeinander folgende Durchgänge der hellen Interferenzfläche.* Es wurde der einfach verzweigte Oscillator (Fig. 8), directe Anregung und der grosse Recipient verwendet. Die Kathoden sind klein und haben 2 cm Distanz. Die *helle Interferenzfläche* (Druck 0,5 mm Hg) erscheint nicht sehr lang (höchstens 5 cm lang). Ihre Verschiebung zwischen den Kathoden wird mit einer Lupe von 14 cm Brennweite

Digitized by Google

beobachtet. Die helle J-Fläche dringt bei ihrer *Verschiebung durch die blauen Hüllen hindurch bis in den dunklen Raum* an der Kathode und wird erst bei völliger Berührung mit der Kathodenfläche undeutlich. Die Stege s_2 und s_1 müssen ungefähr 250 cm von den Kathoden entfernt sein, der Funke f muss eine bestimmte Grösse (2—3 mm) haben.

Die helle J-Fläche ist *rechtläufig*. Nähert man den Steg s_2 um 26 cm, so bewegt sich die J-Fläche bis an die Kathode 1 und verschwindet dort. Nähert man den Steg noch weiter um 4 cm (also schon bei einer Näherung von 30 cm), so tritt eine zweite helle J-Fläche ganz von demselben Aussehen wie die erste an der Kathode 2 auf und wandert bei weiterer Näherung des Steges s_2 bis auf 82 cm durch das ganze Feld, welches sie auf Seite der Kathode 1 verlässt. Das Minimum zwischen diesen beiden hellen Flächen ist natürlich deutlich, doch zur Entwickelung einer *scharfen* dunklen Fläche in ihrer Mitte kommt es nicht. Bei Näherung des Steges s_1 statt s_2 erfolgt der doppelte Durchgang der hellen J-Fläche in derselben Weise rechtläufig, also im entgegengesetzten absoluten Sinne. Bei *Entfernung* eines der Stege um ca. 60 cm aus der Symmetriestellung sieht man einen *dritten* Durchgang der hellen J-Fläche, jedoch bei weitem nicht mit derselben Deutlichkeit, wie die anderen zwei Durchgänge.

Der Oscillator erfüllt also die Bedingung $\bar{o}\,\varepsilon/\bar{o}\,P = 0$[1]) am besten, wenn einer der Stege um ca. 25 cm *genähert* ist. Der erste Durchgang der J-Fläche liegt von diesem Werth um $+25$ cm ab und ist sehr deutlich, der zweite Durchgang liegt um -31 cm ab und ist fast ebenso deutlich, der dritte Durchgang aber liegt bereits um $+85$ cm ab und ist darum so undeutlich, weil die Amplitudenverschiedenheit schon gross ist.

§ 32. *Wiederkehr der dunklen J-Fläche.* Es wurden wieder die vier Paralleldrähte (Fig. 8), jedoch *Solenoid*anregung (Fig. 7) verwendet. Recipient und Kathoden waren wie in § 31, der Druck war 1,1 mm.

Die Anordnung wurde wie in Fig. 15 getroffen, jedoch unter *Fortlassung* des Steges s_2. Zwischen σ_3 und σ_4 wurde ein

1) Vgl § 10.

Digitized by Google

Solenoid Σ eingeschaltet, und zwar das in § 26, Versuch d) verwendete Solenoid von 40 Windungen. Wir bezeichnen mit a_2 wieder die Entfernung $\overline{s_2\,\sigma_4}$ des Steges s_2 von der Stellung von Σ und mit e_1, bez. e_2 die Entfernungen $\overline{\sigma_1\,k_1}$, bez. $\overline{\sigma_4\,k_2}$ des Steges s_1, bez. Σ von den Kathoden. In der folgenden Tabelle sind die zusammengehörigen Werthe von e_1 und e_2 zusammengestellt, für welche die auf ihrem zweiten Durchgange befindliche dunkle J-Fläche in der Mitte des Feldes steht.

Solenoid Σ von 40 Windungen, (§ 26 d).

$\overline{k_2\,\sigma_4} = e_2$	$\overline{k_1\,s_1} = e_1$	Interferenzfläche
10 cm	131 cm	minder deutlich
60	163	
110	190	sehr deutlich
160	223	
210	235	
260	233	undeutlich
310	213	
360	160	sehr undeutlich
410	128	

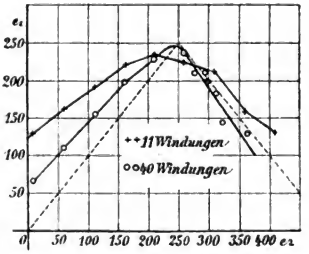


Fig. 17.

In ganz ähnlicher Weise verläuft das Experiment bei Einschaltung des *Solenoides Σ mit 11 Windungen* (§ 26 c) zwischen die Punkte σ_3 und σ_4 in der Entfernung e_2 von den Kathoden.

$\overline{k_2\,\sigma_4} = e_2$	$\overline{k_1\,s_1} = e_1$	Interferenzfläche	e_1	Interferenzfläche
10 cm	70 cm	minder deutlich		
60	109			
110	155	sehr schön		
160	198			
210	231			
260	234	recht deutlich		
270	218			
310	185	äusserst undeutlich	370	undeutlich
360	130		420	

Digitized by Google

Betrachten wir nur die in beiden Tabellen als *sehr deutlich* bezeichneten Durchgänge der dunklen J-Fläche. Dieselbe ist bei dieser Wiederkehr nicht so scharf und dunkel entwickelt wie bei dem ersten Durchgang, der blaue Querstrich zwischen den Kathoden ist breit und verschwindet *nicht*, wenn die J-Fläche in der Mitte des Feldes steht. Die *incohärenten Lichthüllen* um die Kathoden sind *vollkommen unsymmetrisch* entwickelt, derart, dass die Lichthülle um die Kathode 1, welche kürzere Zuleitung hat, mehr als doppelt so grosse Dicke hat als die Lichthülle um die Kathode 2. Dass man es bei obigen Experimenten wirklich nicht mit dem *ersten* Durchgang der J-Fläche, sondern mit einer *Wiederkehr* derselben zu thun hat, kann man evident machen bei folgender Anordnung:

Man setzt ausser dem Solenoid Σ *beide* Stege s_1 und s_2 auf, kehrt also ganz zu der Aufstellung (Fig. 15) zurück. Man kann nun eine ganze Reihe von Stellungen von Σ, s_1 und s_2 finden, welche die Bedingung erfüllen, dass die dunkle J-Fläche in der Mitte des Feldes steht und auch dann, wenn man *den Steg s_2 abhebt, in der Mitte des Feldes erscheint.* Wenn man berücksichtigt, dass die *kleinste Verschiebung* des Steges s_2 schon die auf ihrem ersten Durchgange befindliche J-Fläche ganz aus dem Felde treibt, und dass die nach dem *völligen Abheben* des Steges s_2 wieder vorhandene J-Fläche durch die *kleinsten Verschiebungen* des Steges s_1 wieder ganz aus dem Felde getrieben werden kann, so muss man zugeben, dass die nach Abhebung des Steges s_2 bei enormer Verschiedenheit der Zuleitungen zu den Kathoden auftretende J-Fläche auf ihrer *Wiederkehr* und nicht auf ihrem ersten Durchgange befindlich ist. Solche zusammengehörige Stellungen von Σ, s_1 und s_2 sind beispielsweise folgende vier Anordnungen:

Σ	$\overline{k_2\, \sigma_4} = e_2$	$\overline{k_1\, s_1} = e_1$	$\overline{\sigma_4\, s_2} = a_2$ (erster Durchgang)	
Solenoid von	10 cm	70 cm	370 cm	oder s_2 abgehoben
11 Windungen	140	180	380	(zweiter Durchgang)
Solenoid von	10	131	295	oder s_2 abgehoben
40 Windungen	140	203	310	(zweiter Durchgang)

Digitized by Google

§ 33. *Wiederkehr der dunklen J-Fläche bei dem zweifach verzweigten Oscillator.* Noch schöner als bei dem einfach verzweigten Oscillator sind die mehrfachen Durchgänge der dunklen *J*-Fläche bei starker Aenderung der Symmetrie des *doppelt verzweigten* Oscillators (Figg. 2 u. 9). Die Wiederkehr der dunklen *J*-Fläche liegt innerhalb des Bereiches der *Paralleldrähte* (Fig. 9). Es bezeichne b die Entfernung der *Brücke* b von den Kathoden, e_1 und e_2 wie bisher die Entfernung der Stege s_1 und s_2 von den Kathoden.

a) Für $b = 160$ cm, $e_1 = 280$ cm, $e_2 = 280$ cm ist der Oscillator symmetrisch und steht die dunkle *J*-Fläche in der Mitte des Feldes. Entfernt man den Steg s_2 von den Kathoden (vergrössert man e_2), so geht die *J*-Fläche rehr rasch *rechtläufig* durch das Feld und verlässt dasselbe an der Seite der Kathode 2 für $e_2 = 295$ cm. Die Strahlung wird bei weiterer Entfernung von s_2 immer stärker. Bei $e_2 = 310$ cm tritt an der Seite der Kathode 2 eine schöne dunkle *J*-Fläche aus und bewegt sich *ausserordentlich langsam rückläufig* durch das Feld. Erst bei $e_2 = 715$ cm steht sie in der Mitte zwischen den Kathoden und geht für $e_2 > 715$ cm langsam zur Kathode 1.

b) Wir gehen von der Stellung $b = 160$ cm, $e_1 = 280$ cm, $e_2 = 715$ cm aus. Die rückläufige dunkle *J*-Fläche steht dann in der Mitte des Feldes. Nähert man nun die Brücke b an den Recipienten (verkleinert man die Entfernung b), so geht die dunkle *J*-Fläche ziemlich rasch *rechtläufig* durch das Feld und verlässt dasselbe für $b = 108$ cm auf Seite der Kathode 2. Gleich darauf für $b = 80$ cm tritt sie auf derselben Seite wieder in das Feld und bewegt sich ziemlich rasch *rückläufig* durch das Feld. Für $b = 30$ cm steht sie in der Mitte des Feldes und bewegt sich bei weiterer Näherung gegen die Kathode 1 weiter.

VI. Capitel.

Schlüsse auf die Natur der Kathodenstrahlen.

§ 34. *Erinnerung an einige Folgerungen der Theorie des Verfassers.*[1]) Diese Theorie beruht *ausschliesslich auf einer einzigen* Annahme, dass nämlich der *Zustand* des Vacuums sich

1) G. Jaumann, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. z. Wien, **104.** p. 747. Juli 1895; Wied. Ann. **57.** p. 147. 1896; The Electrician. 1896.

Digitized by Google

in jenen Punkten ändert, in welchen die elektrischen Kräfte die Laplace'sche Gleichung nicht erfüllen. *Welche* Eigenschaft σ des Vacuums es ist, die sich hierbei primär ändert, hierüber wird keine Entscheidung getroffen. Die Aenderungsgeschwindigkeit dieser Eigenschaft σ soll *proportional* der Laplace'schen Function der Kräfte sein und die Maxwell'schen Constanten ε und μ sollen *beliebige* unbekannte Functionen dieser Eigenschaft σ sein. Im *übrigen* sollen die *Maxwell'schen Gleichungen für Nichtleiter* für das Vacuum ihre Gültigkeit behalten, und sie sollen *genau* gültig sein für Luft von normaler Dichte. Aus diesen Angaben ergiebt sich meine ganze Theorie. Die Strahlen *kleiner* Amplitude dieser Theorie verhalten sich wie Kathodenstrahlen. Sie erklärt mindestens ebensoviel wie die Crookes'sche *Emissionstheorie* der Kathodenstrahlen.[1])

Hier handelt es sich um folgende zwei Folgerungen aus meiner Theorie:

a) Charakteristisch für dieselbe ist, dass nach ihr die Kathodenstrahlen als elektrische Longitudinalstrahlen erscheinen, welche (bei kleiner Amplitude) einer Differentialgleichung *erster Ordnung* folgen. Die Geschwindigkeit der Longitudinalstrahlen ist der statischen elektrischen Kraft des Feldes *proportional.* Sie gehen von der *Kathode* mit positiver Geschwindigkeit aus, können aber von der Anode nicht ausgehen, weil in der Normalen derselben ihre Geschwindigkeit *negativ* ist. Sie haben

1) In Bezug auf die angebliche *quantitative* Uebereinstimmung der Emissionstheorie mit der Erfahrung ist zu bemerken, dass aus den Lenard'schen Versuchen (Wied. Ann. **64.** 1898. p. 282) allerdings ein vielleicht annehmbarer Werth für die Geschwindigkeit seiner Strahlen folgt. Es ist jedoch experimentell und theoretisch unrichtig, die elektrostatische Unablenkbarkeit der gewöhnlichen Kathodenstrahlen auf ihre *schwache* ladende Wirkung zurückzuführen (l. c. p. 288), sondern diese Unablenkbarkeit kann *nicht anders* erklärt werden als 1. durch die von mir entdeckte *Selbststreckung* der Strahlen zufolge ihrer *starken* ladenden Wirkung, oder 2. vom Standpunkte der Emissionstheorie durch eine bedenklich grosse Fortpflanzungsgeschwindigkeit (10^{13} cm sec.$^{-1}$) der Strahlen.

Ferner berechnet sich die gesammte Bewegungs*energie* der bei den citirten Lenard'schen Versuchen bei *einer* Emission durch das Fenster tretenden Strahlung zu 10 C.G.S., ihre elektrische Energie zu höchstens 8 C.G.S., wenn jedes Körperchen auf 30000 Volt geladen wäre. Die *Wärmeproduction* der Strahlen dürfte aber 10^6 mal grösser sein.

Digitized by Google

im homogenen Medium, entsprechend der statischen Kraftvertheilung, krummlinigen Verlauf. Die *elektrostatische Ablenkung* der Kathodenstrahlen wurde *auf Grund dieser Theorie* von mir zuerst aufgefunden [1]), was nicht immer genügend berücksichtigt worden zu sein scheint. Dass die Theorie die *magnetische* Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen darstellt, wurde zwar bestritten. Jedenfalls aber habe ich auch in diesem Punkte und in Bezug auf die Erklärung der *elektromotorischen* Wirkung der Kathodenstrahlen Vertrauen zu dem von mir eingeschlagenen Wege und erkenne die Berechtigung der Einwürfe nicht an.

Hier interessirt uns hauptsächlich die Folgerung der Theorie, dass die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit* der Kathodenstrahlen ausser von der statischen Kraft noch in weiten Grenzen von dem *Luftdruck* abhängen soll, so zwar, dass ihre Geschwindigkeit bei normalem Luftdruck *nahezu Null* ist und bei Herabsetzung des Druckes bis zu einem *Grenzwerth* ansteigt, den sie für das äusserste Vacuum erreicht.

b) Sowie die Schallstrahlen, welche freilich einer Differentialgleichung *zweiter* Ordnung folgen, Strahlen sind, welche einen longitudinalen variablen Vector (die Geschwindigkeit der Luft) und eine *scalare Variable* (die Luftdichte) haben, deren Aenderungsgeschwindigkeit der Laplace'schen Function dieses Vectors proportional ist, so haben auch die Kathodenstrahlen meiner Theorie einen longitudinalen variablen Vector (die variablen elektrischen Kräfte des Strahles) und eine *scalare Variable* (die Eigenschaft σ oder mit Annäherung der Maxwell'sche Coefficient ε), deren Aenderungsgeschwindigkeit der Laplace'schen Function dieses Vectors (also der variablen elektrischen Kräfte) proportional ist.

§ 35. *Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Kathodenstrahlen aus Interferenzexperimenten.* Man kann dieselbe auf zwei principiell verschiedenen Wegen bestimmen:

a) aus dem *Abstand zweier Interferenzflächen* im Felde, wenn die Schwingungsdauer der Hertz'schen Schwingung der Kathoden bekannt ist;

---

1) Compt. rend. **122.** Mai 1896; Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. z. Wien. **105.** p. 291. April 1896; Wied. Ann. **59.** p. 252. 1896; The Electrician. Mai 1896.

Digitized by Google

b) aus der *Verschiebungsgeschwindigkeit* einer Interferenzfläche, wenn die Geschwindigkeit der Phasenänderung der Schwingungen beider Kathoden direct gemessen oder wenigstens berechnet werden kann.

Vorläufige Bestimmung nach der Methode a). Es wurden zwar bisher noch nicht zwei helle J-Flächen gleichzeitig im Felde erhalten. Doch tritt bei dem Experiment § 31 die zweite J-Fläche auf Seite der einen Kathode ein, fast unmittelbar nachdem die erste Interferenzfläche das Feld auf Seite der anderen Kathode verlassen hat. Die Verschiebung beider Flächen ist der Verschiebung des Steges wenigstens in der Mitte des Feldes proportional, man kann sie beobachten für jede Stellung des Steges von $+26$ cm bis -26 cm und von -30 cm bis -82 cm. Die Annahme, dass diese Verschiebung auch in dem Intervall von -26 cm bis -30 cm, in welchem man keine der J-Flächen sieht, ungefähr proportional der Verschiebung des Steges ist, ist sonach vorläufig gestattet. Da die Kathoden 2 cm voneinander entfernt sind, beträgt die Entfernung der beiden J-Flächen voneinander wenig über 2 cm. Die Schwingungsdauer des Oscillators bestimmt sich nach Gleichung (61) ungefähr zu 10^{-8} sec. Die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit* c der Kathodenstrahlen hat hiernach *bei 0.5 cm* Hg *Druck* den Werth:

$$c = \frac{2{,}2 \text{ cm}}{10^{-8} \text{ sec}} = \frac{2}{300} \cdot \text{ der Lichtgeschwindigkeit.}$$

Vorläufige Bestimmung nach der Methode b). Halten wir uns an den einfachen Oscillator, welcher für Widerstandsänderungen möglichst unempfindlich ist (vergl. § 28), für welchen also $Pg = Gp$ ist (nach Gleichung 10) und nehmen wir an, dass die dämpfenden Ursachen (die *Strahlung im Recipienten*) hauptsächlich in den Zweigen 1 und 2, nicht in dem Zweige 3 wirken, so dass mit Annäherung gilt: $W = w$ (vgl. Capitel I). Hieraus berechnet sich leicht:

$$\alpha \frac{\delta r}{\delta P} = \frac{1}{P - p} \cdot$$

Für eine Verschiebung δP des Schleifcontactes, welche gleich $^1/_{10} \cdot (P - p)$ ist, verschiebt sich die dunkle J-Fläche beobachtungsgemäss um ungefähr 1 cm. Die Dämpfungszeit

Digitized by Google

$1/\alpha$, d. h. die Zeit, in welcher die Amplitude der Schwingung II des Oscillators im Verhältniss $e:1$ absinkt, beträgt ungefähr 10^{-7} sec. Es berechnet sich also die Phasendifferenz $\delta\tau$, welcher eine Verschiebung der Interferenzfläche um 1 cm entspricht, zu $\delta\tau = 10^{-8}$ sec und die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit* c der Kathodenstrahlen bei 1,2 mm Hg Druck zu:

$$c = \frac{1 \text{ cm}}{10^{-8} \text{ sec}} = \frac{1}{300} \text{ der Lichtgeschwindigkeit.}$$

Bisher wurde von verschiedenen Autoren die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Kathodenstrahlen (bei sehr niedrigem Druck und entsprechend höherer elektrischer Kraft) zu $^1/_3$ bis $^1/_9$ der Lichtgeschwindigkeit angegeben. Wenn eine dieser Angaben richtig sein sollte, so wäre dieser Werth als dem *Grenzwerth* naheliegend anzusehen, welchen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Kathodenstrahlen nach meiner Theorie zufolge möglichster Verdünnung der Luft und zufolge des Grenzwerthes, welchen hiebei die statische elektrische Kraft des Feldes annimmt, erreichen soll.

§ 36. *Nachweis einer scalaren Variablen der Kathodenstrahlen.* Die Interferenzflächen haben nicht den Charakter, als würden sie durch die Interferenz longitudinaler elektrischer Strahlen bewirkt, wenn man voraussetzen wollte, dass es die Schwingungen der elektrischen Kraft sind, welche die letzte Ursache des blauen Leuchtens der verdünnten Luft sind. Wenn die Schwingungen der Kathoden gleichgerichtet sind (Schwingung I), so heben sich die von ihnen ausgehenden Kräfte der Strahlung in der Mitte zwischen den Kathoden auf und verstärken sich in der Mittelfläche des Feldes weiter ausserhalb der Verbindungslinie der Kathoden. Wenn hingegen die Schwingungen der Kathoden entgegengesetzt gerichtet sind (Schwingung II), so verstärken sich die elektrischen Kräfte der Strahlung in der Mitte zwischen den Kathoden und heben sich erst weiter ausserhalb in der Mittelfläche auf. Die J-Flächen haben jedoch nicht diesen Charakter. Die helle J-Fläche hat zwar oft in der Mitte ein dunkleres Loch, was sich aber aus elektrostatischen Ursachen erklärt. Die dunkle J-Fläche hat hingegen in der Mitte keine blaue Stelle, wie man am besten aus dem Experiment (Fig. 10) ersieht.

Digitized by Google

Es sind also die Schwingungen der elektrischen Kraft in irgend einem Punkte des Vacuums *nicht* die letzte Ursache des blauen Leuchtens. In der beobachteten Weise, in *geschlossenen* Interferenzflächen, kann kein vectorischer Strahl interferiren, sei er nun longitudinal oder transversal. So interferiren nur Strahlen mit *scalarer* Variablen, und zwar dann, wenn die resultirenden Schwingungen dieser scalaren Variablen direct beobachtbar sind und wenn die Orte gleicher Amplitude dieser scalaren Variabeln also die Interferenzflächen bilden.

Aus dem Umstande, dass die *J*-Flächen ohne Unterbrechung zwischen den Kathoden durchgehen, folgt somit, dass es eine *scalare Variable der Kathodenstrahlen ist, deren Schwingungen die letzte Ursache des blauen Leuchtens der verdünnten Luft sind.* Thatsächlich *muss* jeder *longitudinale* vectorische Strahl auch eine charakteristische scalare Variable besitzen, schon deshalb, weil sein variabler Vector *nothwendig* die Laplace'sche Gleichung nicht erfüllt und die Laplace'sche Function scalar ist.

Es ist ferner eine bekannte Thatsache, dass die verdünnte Luft überall dort *carminroth* leuchtet, wo *starke elektrische Schwingungen*[1]), aber *keine* Kathodenstrahlen vorhanden sind. Diese bewirken *blaues* Leuchten und drängen das rothe Leuchten vollständig zurück, wo sie auch auftreten. Wenn man z. B. die Anode an das Ende eines langen Rohres setzt, so erfüllt sich dieses mit dem *rothen* positiven Licht. Berührt man die Röhre an einem beliebigen Punkt mit dem Finger, so wird diese Stelle der Glaswand auf das Potential Null gebracht, also gegen die Anode negativ, es gehen von dort blaue Kathodenstrahlen aus. Es bildet sich dadurch ein *blauer Stöpsel* in der Röhre, *vor und hinter* demselben behauptet das *rothe* Licht in der Röhre seinen Platz.

Prag, Physikal.-chem. Institut, Januar 1899.

1) welche die Laplace'sche Gleichung erfüllen. Man ersieht *diese* Bedingung vom Standpunkte meiner Theorie aus dem Nachsatze, dass *keine* Kathodenstrahlen vorhanden sein dürfen.

(Eingegangen 27. December 1898.)

Digitized by Google

3. *Ueber die verschiedenen Methoden der Bestimmung der Schwingungszahlen sehr hoher Töne; von F. Melde.*

Seitdem ich in einer Abhandlung[1]) zwei Methoden beschrieb, welche gestatteten, die Schwingungszahlen sehr hoher Töne von *Stimmgabeln* mit genügender Sicherheit zu bestimmen, ist diese mehrfach wichtige Angelegenheit von verschiedenen Seiten weiter verfolgt worden und liegen nunmehr bereits soweit Resultate vor, dass man einmal versuchen kann, die verschiedenen Methoden, auf deren Anwendung sich rechnen lässt, zu schildern und weitere Bemerkungen anzuschliessen. Ich werde daher im Folgenden versuchen, die einzelnen Methoden, wie ja theilweise schon geschehen, mit Namen zu belegen, sodass man in Zukunft, falls man sich dieser Namen bedient, gleich weiss, was darunter zu verstehen ist.

Die verschiedenen Methoden gruppiren sich zunächst nach zwei Hauptabtheilungen, nämlich als:

A. subjective,

B. objective

Methoden. Zu den „*subjectiven*" gehören alle diejenigen, bei welchen das *Ohr* zur *Entscheidung* über Schwingungszahlen herangezogen wird, und rechne ich dahin als erste Methode die

„directe Ohrmethode".

Ich verstehe darunter eine solche, bei welcher das Ohr direct aus dem *Neben*einanderhören zweier Töne im Stande ist, das *Intervall* der beiden Töne mit Bestimmtheit zu erkennen. Nimmt man dann hierbei z. B. ein C^5 als Vergleichston an, so wird ein Ton, der, vom Ohre hiermit verglichen, als die nächste Quinte erklärt wird, ein solcher von $4096 \cdot 3/2 = 6144$ Schwingungen sein. Leider wird nach meinen Erfahrungen diese Methode mehr und mehr unbrauchbar, wenn man zu

1) F. Melde, Wied. Ann. **51.** p. 661—696. 1894. u. **52.** p. 238 bis 262. 1894.

Digitized by Google

höheren und höheren Tönen kommt. Mir ist es z. B. nie gelungen, eine höhere Quinte von C^6 oder gar von C^7 direct durchs Ohr zu constatiren und zwar gleichgültig ob hierbei Töne von Stimmgabeln, Stimmplatten oder Luftsäulen etc. in Betracht kommen. Damit stimmen mir gemachte Mittheilungen von Musikern überein, denen ich ein sehr scharfes Ohr für Intervallenunterschiede zurechnen muss.

Zu den subjectiven Methoden gehört zweitens die

„Differenzton-Methode".

Sie besteht darin, dass zwei primäre Töne *neben*einander gehört werden und das *Ohr* im Stande ist: einen dritten Ton, den sogen. *„Differenzton"* zu vernehmen und dann es vermag diesen dritten Ton, der als tieferer Ton seiner absoluten Tonhöhe nach leichter zu bestimmen sein muss, festzustellen. Gesetzt, man habe als tieferen primären *bekannten* Ton ein C^6 mit 8192 Schwingungen angenommen und hiermit einen höheren, zunächst unbekannten primären Ton; im Zusammenklang gehört und als Differenzton einen Ton von 500 Schwingungen, die sich ja mit jedem Sonometer nachweisen lassen, vernommen, so wäre der unbekannte primäre Ton ein solcher von $8192 + 500 = 8692$ Schwingungen.

Diese Methode ist seiner Zeit, wie ich glaube annehmen zu dürfen, insbesondere von G. Appunn (sen.) und zweifellos auch von A. Appunn (jun.) angewandt worden, um namentlich die Schwingungszahlen hoher *Gabeln*, die in alle Welt verbreitet wurden, zu bestimmen. Dass bei diesen Bestimmungen sehr grosse Fehler vorhanden waren, glaube ich durch meine objectiven Methoden nachgewiesen zu haben.[1]) Auch R. König handhabt diese Methode und ich glaube annehmen zu müssen, dass er im Stande ist, bis etwa zum C^7 mit 16 384 Schwingungen hinauf noch zum erwünschten Ziele zu kommen.

Auch Stumpf und Meyer haben diese Methode angewandt und sind bis etwa zu einer Tonhöhe von 13000 Schwingungen zu brauchbaren Resultaten[2]) gekommen. Meine Be-

1) F. Melde, l. c.
2) C. Stumpf u. F. Meyer, Wied. Ann. **61.** p. 760–779. 1897.

Digitized by Google

denken gegen diese Methode habe ich bereits in der oben citirten Abhandlung ausgesprochen. Wenn nun dem gegenüber A. Appunn in zwei jüngsten Abhandlungen[1]) in seinen Literaturcitaten und im Texte auch *mich* als denjenigen bezeichnet, der ihm bei seinen *Stimmgabeln* Fehler bis zu 40000 Schwingungen nachgewiesen habe, so ist dies ein Irrthum. Ich habe ihm solche Fehler nicht unter Anwendung der Methode der Differenztöne, sondern unter Anwendung der von mir erfundenen objectiven „Resonanzmethode" nachgewiesen[2]) und das ist eine wesentlich andere Sache. Wie gesagt, mir scheint die Anwendung der Differenztöne bei hohen Tönen nicht viel versprechend und wenn nun gar, was A. Appunn in der zweiten soeben citirten Abhandlung von der Differenztonmethode behauptet, sich bestätigen sollte: nämlich man könne sich bei ihr in dem Numer der Differenztöne irren, d. h. man könne zweifelhaft sein, ob man es mit einem Differenzton I., II. etc. Ordnung zu thun habe, was ich indess bei hohen Primartönen bezweifle, so dürfte dieser Methode der Differenztöne der Abschied vollständig gegeben sein.

Hiermit ist aber der Beweis geliefert, dass die *subjectiven* Methoden überhaupt bei der Bestimmung sehr hoher Töne keine grosse Rolle spielen können und wird man naturgemäss auf die Abtheilung „B" nämlich die *„objectiven"* Methoden hingewiesen.

Hier kommen zunächst die

„einfach graphischen Methoden"

in Betracht. Ich verstehe darunter alle diejenigen, bei welchen ein schwingender Körper veranlasst wird: seine an sich sehr kleinen Schwingungen auf einen unter oder neben ihm sich vorbei bewegenden Körper aufzuschreiben, wobei bekanntlich Wellenzüge entstehen, deren Wellen sich insbesondere unter Anwendung eines Mikroskops zählen lassen. Hierbei können nun Einrichtungen zum Ziel führen, wobei direct die *„absoluten"* Schwingungszahlen erhalten werden. Ueber eine solche Methode

1) A. Appunn, Wied. Ann. **67.** p. 217—221. 1899 u. p. 222—226. 1899.
2) F. Melde, Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiologie. **71.** p. 441 bis 456. 1898.

Digitized by Google

habe ich mich in meiner oben citirten Abhandlung[1]) bereits ausgesprochen. Soll sie genau zum Ziele führen, so müssen folgende Bedingungen erfüllt sein. Erstens, es muss der schwingende Körper mit einem geeigneten Schreibfederchen versehen werden; zweitens muss dieses letztere in einen feinen Ueberzug, am besten von einer dünnen Fettschicht, einschreiben können, welcher Ueberzug sich drittens auf einer rotirenden Trommel oder einer progressiv geradlinig bewegten, ebenen Glasplatte befindet, bei welcher Trommel man genau die Umdrehungsgeschwindigkeit, oder bei welcher ebenen Platte man genau die Progressivgeschwindigkeit zu bestimmen im Stande sein muss. In diesen letzten Forderungen läge aber eine Schwierigkeit für die Realisirung der Methode. Eine rotirende Trommel mit genau bestimmbar gleichmässiger Rotation setzt eine Art Uhrmechanismus voraus und zwar einen solchen, wobei auch eine *rasche* Umdrehung der Trommel eintritt. Denn wenn die sehr zahlreichen Wellen bei sehr hohen Tönen deutlich nebeneinander gezählt werden sollen, so mus deren Wellenlänge gross genug sein, um unter dem Mikroskop deutlich beobachtet werden zu können. Die gewöhnlichen rotirenden Trommeln mit geringer Rotationsgeschwindigkeit, wie sie bei tieferen Tönen oder sonst bei Bewegungen benutzt werden, mit denen sich namentlich auch die Physiologie beschäftigt, können hier nicht zum Ziel führen. Aber noch ein anderer Umstand kommt bei einer rotirenden Trommel in Betrachtung. Eine solche wird, wie bekannt, bei grösserem Umfang, z. B. von 40 und mehr Centimetern, nur aus Metall hergestellt werden können, welches schliesslich auf der Drehbank eine glatte Cylinderfläche darbietet. Bringt man nun auf dieser den Fettüberzug an, so kann man die feinen Wellenzüge in diesem nur bei auffallendem Lichte mit dem Mikroskop beobachten, was vielleicht schwierig ist, zumal die Trommel ja ein sehr unbequem zu handhabender Körper ist. Dieser missliche Umstand lässt sich aber, wie ich glaube, beseitigen, wenn man eine ganz dünne Glimmerplatte über ein Stück der Trommeloberfläche umlegt und in passender Weise auf dieser befestigt. Die Glimmerfläche bekommt dann den Fettüberzug

1) F. Melde, Wied. Ann. 51. p. 679. Abs. 10. 1894.

Digitized by Google

und kann hernach mit der auf ihr erfolgten Wellenaufschrift abgenommen werden, um bequem unter dem Mikroskop mit durchfallendem Licht beobachtet zu werden. Vielleicht lässt sich anstatt der Glimmerplatte auch ein glattes Oelpapier um die Trommel legen, wobei dann ja auch durchfallendes Licht benutzt werden kann.

Schwieriger dürfte es sein, wenn eine ebene Glasplatte neben oder unter dem schwingenden Körper mit rascher und dabei völlig gleichförmiger Geschwindigkeit vorbei gezogen werden soll.[1])

Die Methode selbst erfordert also: Bestimmung der Zeit t, in welcher die Länge l der Schreibfläche vorbei läuft und Zählen der Wellenmenge m auf dieser Länge l. Die absolute Zahl der Schwingungen wird dann aus der Gleichung:

$$(1) \qquad N = \frac{m}{t}$$

berechnet. Die Länge l ist also gleichgültig und muss selbstverständlich nur nicht zu klein genommen werden.

Bei näherer Betrachtung zeigt sich indess, dass die Rotationsbewegung der Trommel bez. die Progressivbewegung einer Glasplatte gar nicht einmal mit gleichförmiger Geschwindigkeit vor sich zu gehen braucht, sondern dass nur dafür gesorgt werden muss, dass man die Zeit t, innerhalb welcher die Länge l unter dem Schreibstiftchen vorbei geht, genau messen kann. Ob dann diese Länge an einer Stelle schneller wie an anderen Stellen vorbeiläuft, ist gleichgültig. Man braucht offenbar nur zu wissen, wieviel Schwingungen innerhalb der Zeit t erfolgen, was ja identisch ist mit der Zahl der Wellen m in der Zeit t.

Bei diesen „absoluten" Methoden bedarf es also keines „Vergleichskörpers", sondern der bezüglich seiner Schwingungszahl in Betracht kommende Körper wird allein als aufschreibender Körper benutzt.

Anders ist es bei den *relativen*, graphischen Methoden. Sie setzen einen Vergleichskörper voraus und wenn er seiner Schwingungszahl N' nach bekannt ist und dann auf eine

1) Man beachte hierbei eine Abhandlung von Krass u. Landois, Pogg. Ann. 150. p. 565. 1873.

Digitized by Google

Strecke l einer Schreibfläche in ihrer Bewegung m' Wellen schreibt, so kann dann *nach* ihm ein seiner Schwingungszahl N nach unbekannter Körper seine Schwingungen auf *dieselbe* Strecke l der Schreibfläche in derselben Zeit t seine Schwingungen mit m Wellen aufschreiben und berechnet sich das N aus der Gleichung:

$$N = N' \cdot \frac{m'}{m}. \tag{2}$$

Es fragt sich dann weiter, muss sich die Schreibfläche durchgängig mit gleichförmiger Geschwindigkeit bewegen? Dies ist nicht erforderlich, denn wenn an irgend einer Stelle der Progressivbewegung die Schreibfläche sich rascher bewegt, so wird diese raschere Bewegung sich für den fraglichen Körper gerade so von Einfluss zeigen wie für den Vergleichskörper, d. h. wenn bei diesem letzterem an der betreffenden Stelle sich längere Wellen bilden, so werden an derselben Stelle auch längere Wellen bei dem fraglichen Körper eintreten, die relative Zahl der Wellen wird aber dieselbe bleiben.

Eine brauchbare Anwendung dieser Methode ist von mir nach verschiedenen Richtungen hin versucht worden, schliesslich bin ich dazu gekommen, eine Art ballistischen Pendels zu verwenden, das unten an seinem Pendelkörper einen Glasstreifen befestigt erhält, der die Schwingungen mitmacht und auf welchen der schwingende Vergleichskörper und nach ihm der zu untersuchende Körper seine Schwingungen aufschreibt. Die ganze Sache ist nun von einem meiner Schüler zum Gegenstand einer Doctorarbeit gemacht worden, deren Resultate in Kürze zur Veröffentlichung kommen werden. Ich möchte den hierbei maassgebenden Apparat mit dem Namen

„Pendelvibrograph"

belegen. Selbstverständlich erfolgt die Beobachtung und Zählung der Wellen unter Zuhülfenahme eines Mikroskops.

Eine andere relative vibrographische Methode wurde von mir in der Weise eingerichtet und zur Anwendung[1]) gebracht, dass ich den Vergleichskörper und *gleichzeitig* neben ihm den zu untersuchenden Körper auf eine Glasplatte ihre Wellenzüge aufschreiben liess. Man bekommt dann zwei

1) F. Melde, Wied. Ann. 51. p. 661 ff. 1894.

Digitized by Google

parallel nebeneinander liegende Wellenzüge, auf denen man für ein und dieselbe Strecke l und dieselbe Zeit t die Zahl m' und m der Wellen feststellen kann. Man könnte den Apparat dieser Methode mit dem Namen

„Parallelvibrograph"

belegen und habe ich die ganze Methode genau im Jahre 1894 beschrieben[1]) und ihre Brauchbarkeit dargethan. Ihre Mängel wurden aber später die Veranlassung zu der Erfindung des Apparates, der im unmittelbar Vorausgehenden mit dem Namen *„Pendelvibrograph"* belegt und in seiner Einrichtung vorläufig angedeutet wurde.

Im Jahre 1876 hat S. Th. Stein[2]) eine Abhandlung mit der Aufschrift: „Photographie der Töne" veröffentlicht, welche interessante und wichtige Abhandlung die Darstellung einer graphisch-objectiven Methode enthält. Dieselbe gestattet die Schwingungszahlen beliebiger fester schwingender Körper mit Hülfe einer photographischen Aufnahme zu bestimmen und hierbei auch selbstverständlich dauernd zu fixiren. Man kann daher den Apparat dieser Methode mit dem Namen

„Photovibrograph"

bezeichnen. Das Wesen dieser interessanten Methode besteht in Folgendem. Durch einen Heliostaten wird ein Sonnenstrahlenbündel in ein Zimmer geworfen und fällt zunächst auf den schwingenden Körper, z. B. eine in verticaler Ebene schwingende Stimmgabel, welche an einem ihrer Zinkenenden ein ganz dünnes Glimmerblättchen trägt, das bis auf ein ganz kleines rundes Fleckchen mit Tusche geschwärzt ist oder auch mit einem feinen Löchelchen durchbohrt ist, sodass das Lichtbündel, welches auf dieses Glimmerblättchen gelenkt wird, in einem feinen Strahl dieses durchsetzt. Fällt nun dieser Strahl auf eine photographisch präparirte Platte, so würde hier ein feiner schwarzer Punkt bei der photographischen Aufnahme entstehen. Wenn aber die photographische Platte entsprechend rasch geradlinig fortbewegt wird, so leuchtet ein, dass dann auf derselben eine Wellencurve gebildet wird, deren Wellen man nur zu zählen braucht, um zur Bestimmung der Schwingungs-

1) F. Melde, l. c.
2) S. Th. Stein, Pogg. Ann. **159.** p. 142—151. 1876.

Digitized by Google

zahl zu gelangen. Hierbei kommt es dann darauf an, ob man in absoluter oder in relativer Weise zum Ziel gelangen will. Ist ersteres der Fall, so braucht man keinen Vergleichskörper, muss aber dann die Zeit, welche die betreffende Strecke der photographischen Platte, auf welcher die Wellentrace entsteht, bestimmen können. Wird die Bestimmung auf relativem Wege erreicht, so muss der Versuch erst mit dem Vergleichskörper und dann mit dem zu untersuchenden angestellt werden; bewegt sich dann die photographische Platte genau um dieselbe Strecke und genau in derselben Weise wie beim Vergleichskörper, so genügt es, die Wellen für beide Wellenzüge auf derselben Strecke zu zählen, da ja, wie leicht begreiflich, dann die Gleichung (2) zur Anwendung kommt. Stein berechnete, dass mit seiner photographischen Methode Schwingungszahlen bis zu 38000 bestimmt werden könnten, „ja sogar solche, welche die obere Grenze des menschlichen Hörens überschritten". Das Werthvolle der Methode liegt dann noch darin dass zunächst *alle* festen Körper untersucht werden können, da ein so kleines leichtes Glimmerblättchen sich überall anbringen lässt, ohne dass die Schwingungszahlen merklich alterirt werden.

In jüngster Zeit hat nun auch A. Appunn eine photovibrographische Methode benutzt, um zu richtigen Schwingungszahlen zu gelangen. Er wandte diese Methode nur auf die Untersuchung seiner hohen gedeckten Pfeifchen an. Diese Pfeifchen befreite er oben von ihren festen Metalldeckelchen und ersetzte diese durch sehr dünne Glimmerblättchen, welche geschwärzt wurden und nur in ihrer Mitte ein kleines, kreisrundes, blankes Fleckchen behielten. Auf dieses Fleckchen lenkte er dann von einem Heliostaten aus ein Sonnenstrahlenbündel, welches vom Blättchen auf einen rotirenden Spiegel und von diesem auf eine feststehende photographische Platte gelenkt wurde. Beim Anblasen des Pfeifchens schwang das kleine Glimmerdeckelchen mit; schon der Spiegel lieferte dann in bekannter Weise eine nach der Zahl der Schwingungen in kleine Wellenabtheilungen zerlegte Wellencurve, welche dann auch auf der photographischen Platte in vergrössertem Maassstabe ihre Fixirung erhielt. Auf diese Weise will Appunn im Stande gewesen sein, noch Schwingungszahlen der Pfeifchen

Digitized by Google

bis zum $C^9 = 65536$ nachzuweisen. Denn auf einer bestimmten Länge des photographischen Bildchens gleich 22 mm zählte er beim C^5 eine Anzahl von 5 Wellen, bei C^7 eine Zahl von 20 Wellen und bei C^9 eine Zahl von 70 Wellen, sodass, wenn C^5 als Vergleichskörper mit 4000 Schwingungen zu Grunde gelegt wird, das C^7 dann 16000 und C^9 dann 56000 geben würde. Die ganze Einrichtung der Methode kann wohl noch mit grösserer Sicherheit und Präcision der Aufstellung der einzelnen Theile in Verbindung treten. Jedenfalls aber darf jetzt schon angenommen werden, dass die Photographie auch auf dem Gebiete der Akustik hierbei einen Triumph feiert darin, dass sie das Vorhandensein von Tonschwingungen bildlich darthut, wo das Ohr längst ausser Stande ist, Schwingungen zu erkennen, oder gar noch Tonintervalle festzustellen.

An dieser Stelle sehe ich mich veranlasst, folgendes hervorzuheben. Appunn sagt in den einleitenden Worten in der zuletzt citirten Abhandlung:

„Die Angriffe, welche meine „praktischen" Erfahrungen in Bezug auf Bestimmung höchster Töne „mittels des Ohres" erfahren haben (nämlich durch Melde, Stumpf und Meyer), mussten naturgemäss den lebhaften Wunsch in mir erregen, eine Methode ausfindig zu machen, welche es ermöglichte, die Richtigkeit meiner Behauptungen auf einem vom Gehöre unabhängigen Wege zu beweisen." Hierzu bemerke ich:

1. Die Einführung der Photographie verdanken wir schon vor mehr wie 20 Jahren Stein.

2. Die photographischen Bilder Appunn's, welche er in seiner Abhandlung mittheilt, beweisen für die Richtigkeit des Appunn'schen *Hörens* gar nichts. Sie beweisen nur, was vorläufig zugegeben werden soll, dass die Schallschwingungen in den kleinen gedeckten Pfeifchen wohl annähernd sich wie die Längen dieser Pfeifchen verhalten. Wenn nun Appunn ein C^7-Pfeifchen gegenüber einem C^6 als die Octave angiebt und wenn C^6, auf anderem Wege gefunden, wohl richtig mit 8196 Schwingungen angenommen wird, das C^7 durch sein *Ohr* als *Octave* mit 16384 Schwingungen erkennen liess, so waren diese 16384 eine nach dem von Appunn als richtig vorausgesetzten Längengesetz der Pfeifchen *errechnete* Zahl.

Digitized by Google

Dagegen, dass er diese Zahl durch das Ohr feststellen konnte, spricht, dass ich ihm für seine hohen Stimmgabeln durch meine objective Resonanzmethode Fehler bis zu 40000 nachweisen konnte. Sein Versuch, sich nach dem Augenschein, nach den Grössenverhältnissen zweier Gabeln, z. B. C^6 und C^7 zu helfen, ist nicht hinreichend zulässig, denn es fehlt hier ein gültiges, einfaches Dimensionengesetz, wie es bei seinen Pfeifchen wohl annähernd als richtig gelten kann.

3. Bezüglich dieses Längengesetzes bei den Appunn'schen Pfeifchen müssen zweifellos noch genauere Untersuchungen durchgeführt werden. Bei den Galtonpfeifchen ist die Labiumöffnung unten eine ringsum gleichmässig verlaufende kreisrunde Spalte, während bei Appunn diese Oeffnung eine einseitig eingefeilte schiefe Oberlippe besitzt, und kann man wohl kaum annehmen, dass bei solchen Pfeifchen ein so einfaches Längengesetz gelten kann, schon deshalb nicht, weil man vor allem fragen muss, von welcher Stelle des Labiums aus soll denn die Länge des Luftsäulchens gemessen werden?

Diesen graphischen Methoden gegenüber stehen nun diejenigen Methoden, wobei Resonanz in Betracht kommt, vor allem die von mir eingeführte und genau entwickelte [1])

„Resonanzmethode".

Der schwingende Körper theilt hierbei seine Transversalschwingungen einem anderen festen Körper mit; dieser letztere lässt durch aufgestreuten Sand auf seiner Oberfläche eine Knotenlinienfigur entstehen, aus welcher nach einer *theoretischen* Formel die Schwingungszahl sich berechnen lässt. Dieser resonirende Körper ist bis jetzt von mir nur als in einer Form brauchbar erkannt worden, nämlich in Form eines regelmässigen, nicht zu dicken Metallstabes, welcher senkrecht zu seiner Längsrichtung scharfe Transversalknoten zeigt. Eine Saite kann nicht benutzt werden, da sie das Aufstreuen von Sand nicht gestattet, und auch aus anderen Gründen unbrauchbar ist. Scheiben und Membranen eignen sich auch nicht, da für sie keine theoretischen Formeln existiren, welche gestatten, aus der Knotenfigur und den Dimensionen der Scheibe oder der Membran die Zahl der Schwingungen zu berechnen.

1) F. Melde, Wied. Ann. 52. p. 238 ff. 1894.

Digitized by Google

Die Methode geht, soweit ich sie bis jetzt beschrieben und angewendet habe, von einem „Vergleichskörper" aus; liefert er eine *bekannte* Zahl Schwingungen N', bei einer frei schwingenden Länge des Resonanzstabes gleich L' eine Anzahl Knoten gleich k', so ergiebt sich bei demselben Stab für einen anderen Körper mit einer unbekannten Zahl von N Schwingungen bei einer Stablänge L und einer Zahl Knoten gleich k' das gesuchte N aus der Gleichung:

$$N = N' \cdot \frac{L'^2}{L^2} \cdot \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon'^2}, \tag{3}$$

wobei bekanntermaassen die Grössen ε und ε' von der Zahl der Knoten abhängen, Zahlenwerthe, welche aus jeder vollständigeren Darstellung der Akustik entnommen werden können.

Die Methode ist demgemäss auch eine relative Methode, da sie einen Vergleichskörper voraussetzt. Es leuchtet aber ein, dass die Seebeck'sche Formel auch unmittelbar benutzt werden kann, um die Schwingungszahl einer Stimmgabel etc. direct ohne Benutzung eines Vergleichskörpers, also sofort in absolutem Sinne zu berechnen. Es kommt hierbei darauf an, dass man den Elasticitätsmodulus des Resonanzstabes als bekannt voraussetzen darf. Wenn dieser Stab aus Stahl besteht, so kann man ja diesen Elasticitätsmodulus wohl hinreichend genau zu 20000 Kilo annehmen. Dies zuzugeben, erkennt man aus der Seebeck'schen Formel

$$N = \frac{\varepsilon^2 \cdot h}{4\sqrt{3} \cdot L^2} \cdot \sqrt{\frac{E \cdot g}{s}}, \tag{4}$$

dass, wenn noch das spec. Gewicht s des Resonanzstabes bekannt ist, rechts alle Grössen bekannt sind und kann somit N ohne weiteres durch Rechnung gefunden werden. Es kann auch leicht, wenn man eine Gabel, z. B. $C^5 = 4096$ Schwingungen, als bekannt annimmt und mit ihr einmal eine Resonanzfigur auf dem Resonanzstab, z. B. mit 10 Knoten, bei der Länge L erhält, die rechte Seite der Gleichung unter Zugrundelegung von E, g, s, h, L und ε berechnet werden und wird man ja dann erkennen: inwieweit dieses berechnete N mit dem als bekannt vorausgesetzten $N = 4096$ übereinstimmt. Bekanntermaassen ist dieses ja auch der Weg, den man ein-

Digitized by Google

schlagen muss, um umgekehrt den Elasticitätsmodulus aus Transversalschwingungen zu berechnen. Es ist dann

$$E = \frac{N^2 48 \cdot L^4 \cdot s}{\varepsilon^4 \cdot h^2 \cdot g}. \tag{5}$$

Würde man nun E auf diesem Wege vielleicht für *drei* bekannte N, etwa für C^4, C^5, C^6 berechnen, so erhielt man drei E, deren Mittelwerth dann wohl ein genaueres E wie das als 20000 vorausgesetzte lieferte, welches genauere E dann wiederum unter Anwendung der Gleichung (4) benutzt werden könnte, um ein unbekanntes N genauer zu berechnen.

Ich komme nun noch zur Hervorhebung einer anderen Thatsache, deren weitere Verfolgung möglicherweise zu einer neuen Methode führt, um die Schwingungszahlen sehr hohen Töne genau bestimmen zu können. Es ist bekannt, dass die sogen. „sensitiven" Flammen auf sehr hohe Klänge, wie z. B. Zischlaute etc. reagiren, d. h. bedeutende Deformationen bekommen, wenn selbst aus weiter Ferne solche Klänge erregt werden. Die bekannten sensitiven Flammen sind ja die, welche entstehen, wenn z. B. aus einem Specksteinbrenner mit feiner Oeffnung unter erhöhtem Druck Leuchtgas ausströmt. Diese Flammen sind dann wohl 30—40 cm hoch und bilden ziemlich durchweg schmale Lichtcylinder, die auch ziemlich ruhig fortbrennen, ohne auffällige Geräusche zu erregen. Sobald man aber neben einer solchen Flamme einen Zischklang erregt, wird dieselbe sofort sehr auffällig verändert. Die Höhe der Flamme nimmt bis etwa auf die Hälfte ab und der obere Theil derselben nimmt die Form eines Flammenbüschels, ähnlich bekannten Federbüscheln an, während der untere Theil noch cylindrisch, wie der Stiel eines Federbusches verbleibt. Ich kam nun auf den Gedanken, auf diese Flammen einmal die regelmässigen sehr hohen Töne meiner Stimmgabeln und meiner Stimmplatten, ebenso aber auch die Töne von Galtonpfeifchen und Appunn'schen Pfeifchen einwirken zu lassen. Es zeigte sich, dass die *höchsten* Töne der Stimmplatten und ebenso der Pfeifchen die stärkste Reaction auf die Flammen ausübten, indem sofort die Büschelflammen eintraten. ***Die sensitiven Flammen sind daher ein ausgezeichnetes Mittel, um das Vorhandensein von den höchsten Tönen, ja von den höchsten auch***

Digitized by Google

vom Ohre längst nicht mehr wahrgenommenen Schwingungen in auffälliger Weise zu constatiren. Schon diese Eigenschaft der Flammen ist von besonderem Werthe.

Wenn man weiter eine sensitive Flamme in einem rotirenden Spiegel beobachtet und auf sie einen hohen Ton einwirken lässt, so zeigt das Spiegelbild die bekannten sägezahnartigen Gestalten. Es entsteht nun die Frage: ob es möglich ist, bei der Erregung eines *bestimmten* hohen Tones auf die Flamme diese Einwirkung so für sich erkenntlich zu machen und gewissermaassen zu isoliren, dass man im Stande ist, die dem hohen Tone allein oder vorzugsweise neben etwaigen anderen Einwirkungen diesem hohen Tone allein zukommenden Flammenzähne mit dem Auge zu erkennen, sie auf einer bestimmten Länge des Wellenzuges zu zählen und vielleicht auch auf photographischem Wege zu fixiren. Gelingt dies, so würde selbstverständlich eine sehr werthvolle Methode, in *objectiver* Weise die Schwingungszahlen sehr hoher Töne zu bestimmen, gewonnen sein.

Marburg, im Februar 1899.

(Eingegangen 11. Februar 1899.)

Digitized by Google

4. *Bemerkungen zu der Arbeit des Hrn. Focke: „Ueber die thermische Leitfähigkeit verschiedener Gläser mit Rücksicht auf ihre chemische Zusammensetzung“*[1]*; von A. Winkelmann.*

In der oben citirten Arbeit hat Hr. Focke eine grössere Anzahl verschiedener Gläser in Bezug auf ihre Wärmeleitung untersucht. Er benutzte zwei von W. Voigt angegebene Methoden; die eine diente dazu, für eine Glassorte den absoluten Werth der Wärmeleitung zu ermitteln; die zweite Methode lieferte das Verhältniss der Wärmeleitung zweier Gläser.

Eine Vergleichung der gewonnenen Resultate mit früheren Beobachtungen Paalhorn's[2]) zeigte grössere Differenzen. Focke sieht die Ursache derselben in der von Paalhorn benutzten Methode, die von Christiansen herrührt. Dieser Auffassung kann ich nicht zustimmen, und da die Paalhorn'sche Arbeit im hiesigen Institut gemacht ist, mögen mir einige Bemerkungen gestattet sein.

1. Die von Paalhorn verwandte Methode liefert relative Werthe für die Wärmeleitung zweier Substanzen. Um die gewonnenen Werthe in absolute verwandeln zu können, wurde bei zwei Gläsern die Vergleichung mit Luft vorgenommen. Focke erscheint dies nicht unbedenklich und er glaubt, dass hierdurch die absoluten Werthe zu klein geworden seien.

Eine Stütze hierfür findet er in der Bemerkung Wüllner's, dass die von Henneberg nach der gleichen Methode gefundenen Wärmeleitungsfähigkeiten der Flüssigkeiten kleiner seien, als die von Weber und Wachsmuth erhaltenen. Da das Wasser am sichersten vergleichbare Resultate liefert, führe ich die Werthe hierfür an und füge noch eine Beobachtung von Chree hinzu.

1) Th. M. Focke, Wied. Ann. **67**. p. 132. 1899.
2) O. Paalhorn, Dissertation. Jena 1894.

Digitized by Google

Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers (g-cm-sec).

0,00136	0,00127	0,00129	0,00124
9—15°	11,5°	4,1°	18°
Weber	Henneberg[1])	Wachsmuth	Chree[2])

Man sieht, dass die hier vorliegende Differenz nicht den Unterschied (20—30 Proc.) erklären kann, der zwischen den absoluten Werthen von Focke und Paalhorn besteht.

2. Den Hauptfehler der von Paalhorn benutzten Methode sieht Focke in dem unsicheren Contact zwischen den verwendeten Glas- und Metallplatten; er sagt: „Paalhorn benutzt Glycerin, um den Contact zu verbessern. Dies ist aber sehr bedenklich, weil dann eine Temperaturdifferenz zwischen den benachbarten Flächen der beiden Platten eintreten kann und diese Differenz in verschiedenen Fällen verschieden werden wird, wenn die Dicke der Schicht nicht immer die gleiche ist.“ Aus der Paalhorn'schen Arbeit geht hervor, dass diese Bedenken nur eine sehr geringe Bedeutung haben. Paalhorn hat zunächst ohne Glycerin gearbeitet und hier bei einem Versuche (p. 17) für das Verhältniss der Wärmeleitung des Glases zu dem der Luft 20,146 gefunden; nachdem dann Glycerin zwischen die Platten gebracht war, wurde gefunden 20,505, also etwa 2 Proc. mehr. Aus diesen beiden unmittelbar beobachteten Zahlen lässt sich, wie Christiansen gezeigt hat, das wahre Verhältniss (d. h. bei vollkommenem Contact) berechnen; man findet 20,537. Die beiden letzten Werthe sind so nahe einander gleich, dass Paalhorn bei späteren Versuchen nur mehr den Contact mit Glycerin hergestellt hat. „Die Verbindung der Glas- und Kupferplatten war stets so dicht, dass dieselben nur mit Mühe voneinander getrennt werden konnten.“ Paalhorn hat ferner am Schluss der Arbeit nochmals zwei relative Werthe bestimmt und dazu die Platten neu verbinden müssen; es ergab sich:

1,086 gegen früher 1,092,

ferner

0,768 „ „ 0,775,

also nur geringe Differenzen.

1) Dieser Werth ist von Wüllner berechnet. Experimentalphysik **2.** p. 322. 1896.

2) Chree, Proc. Roy. Soc. **42.** p. 300. 1887.

Digitized by Google

3. Focke hat für ein Glas mit dem Index 0 (Spiegelglas) den absoluten Werth der Wärmeleitung bestimmt; dieser bezieht sich auf etwa 20° und möge mit $K_{0,20}$ bezeichnet werden. Bei den übrigen Gläsern ist die relative Leitung untersucht und zwar bei der Schmelztemperatur, etwa 45°, einer Mischung von Elaidinsäure und Wachs. Bezeichnet man die Wärmeleitung eines Glases h bei 45° mit $K_{h,45}$, so liefert die Beobachtung

$$(1) \qquad \frac{K_{h,45}}{K_{0,45}} = a_h \quad \text{oder} \quad K_{h,45} = K_{0,45} \cdot a_h .$$

Der Werth $K_{0,45}$ ist nicht bekannt, sondern nur $K_{0,20}$. Setzt man

$$K_{0,45} = K_{0,20} \cdot (1 + \varepsilon_0),$$

so wird:

$$(2) \qquad K_{h,45} = K_{0,20} \ (1 + \varepsilon_0) a_h .$$

Focke geht auf die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur nicht ein und berechnet die Werthe $K_{h,45}$ nach der Gleichung (2), indem er $\varepsilon_0 = 0$ setzt.

Dass ε von Null verschieden ist, ergiebt sich unmittelbar aus einer Beobachtung Paalhorn's. Das Glas Nr. 25 (71 SiO_2. 17 Na_2O, 12 ZnO) wurde bei zwei Temperaturen 25,6 und 40,2° miteinander verglichen und dabei ergab sich:

$$\frac{K_{t=25,6}}{K_{t=40,2}} = 0{,}930.$$

Für dasselbe Glas fand Paalhorn durch eine Vergleichung mit der Luft den absoluten Werth der Wärmeleitung, bezogen auf Centimeter, Gramm, Secunden, bei 23,8° gleich $1{,}931 \cdot 10^{-3}$. Man erhält deshalb für die Wärmeleitung bei $t°$

$$(3) \qquad K_t = 1{,}931 \cdot 10^{-3}\{1 + 0{,}00522\,(t - 23{,}8)\}$$

und sieht daraus, dass für dieses Glas die Wärmeleitung pro 1° um etwa 0,5 Proc. steigt.

Der absolute Werth des Glases Nr. 25 ist von Focke nicht unmittelbar bestimmt, sondern durch die Vergleichung mit dem Spiegelglas ermittelt; deshalb lässt sich eine ganz strenge Vergleichung nicht durchführen. Focke findet für das Glas 25 den Werth $2{,}46 \cdot 10^{-3}$, der um 28 Proc. grösser

Digitized by Google

ist, als der von Paalhorn bestimmte. Es ist aber zweifellos, dass auch bei einer strengen Reduction auf gleiche Temperatur doch der Focke'sche Werth beträchtlich grösser bleibt, als der Paalhorn'sche.

Focke hat die von ihm gefundenen absoluten Werthe mit den Resultaten von Lees, Venske und Oddone verglichen und findet eine gute Uebereinstimmung. Dagegen ist eine Vergleichung mit den Resultaten von Hugo Meyer[1]), der gleichfalls absolute Bestimmungen ausführte, unterblieben. Im Folgenden sind die Werthe zusammengestellt.

	$K \cdot 10^3$		Differenz in Proc.
	H. Meyer	Focke	des Mittelwerthes
Spiegelglas	1,78 1,80	2,45	31
Crownglas	1,63	2,40	38
Flintglas	1,43	2,05	36

H. Meyer hat für jedes der drei Gläser die absoluten Werthe unabhängig voneinander bestimmt, und zwar für Spiegelglas nach zwei verschiedenen Methoden, sodass hierfür zwei Werthe vorliegen, die, wie man oben sieht, sehr nahe übereinstimmen. Aus der obigen Tabelle ergiebt sich, dass die Focke'schen Werthe 31 bis 38 Proc. grösser sind, als die Meyer'schen, sodass die Differenz noch grösser ist als zwischen Focke und Paalhorn. Ich glaube deshalb, dass die Frage, welcher der vorliegenden absoluten Werthe für ein bestimmtes Glas der Wahrheit am nächsten kommt, noch nicht entschieden ist.

4. Paalhorn hat die verschiedenen von ihm untersuchten Gläser mit dem Glase Nr. 25 verglichen; letzteres hatte bei den einzelnen Versuchen nicht immer die gleiche Temperatur. Hierauf hat Paalhorn bei der Berechnung keine Rücksicht genommen, da die Temperaturen sich nur in dem Intervall zwischen 36,2° und 44,7° bewegten. Mit Hülfe der Gleichung (3) lässt sich diese Variation berücksichtigen; man erhält dann folgende Werthe, denen die Temperaturen, auf welche sich die K beziehen, beigefügt sind. Es sind nur solche Gläser angegeben, die in ihrer Zusammensetzung mit den entsprechen-

1) H. Meyer, Wied. Ann. **34.** p. 596. 1888.

Digitized by Google

den Gläsern Focke's nahe übereinstimmen; die Nummern entsprechen der Focke'schen Bezeichnung.

Tabelle I.

Nr.	Temp.	$K \cdot 10^3$ (Paalhorn)	Nr.	Temp.	$K \cdot 10^3$ (Paalhorn)
19	22,6	2,24	25	25,6	1,95
20	27,6	1,12	27	25,3	1,44
22	25,7	1,47	28	22,6	1,82
23	24,3	1,63	29		1,94 [1])
24	23,5	1,44			

Zur Vergleichung der relativen Werthe ist es am einfachsten, die Werthe auf das Glas Nr. 25, mit dem bei Paalhorn die Vergleichung durchgeführt ist, zu beziehen, also für beide Beobachter die Werthe K_h/K_{25} zu bilden.

Tabelle II.

Nr.	Verhältniss der Wärmeleitung K_h/K_{25} Paalhorn	Focke	Differenz in Proc. des Mittelwerthes
19	1,15	1,10	+ 4
20	0,575	0,650	− 12
22	0,754	0,785	− 4
23	0,836	0,823	+ 2
24	0,739	0,823	− 11
25	1,000	1,000	—
27	0,739	0,801	− 8
28	0,933	0,902	+ 3
29	0,995	0,980	+ 2

Zu dieser Tabelle ist zunächst zu bemerken, dass die Verhältnisszahlen sich bei Paalhorn auf 22 bis 27° beziehen, während die Focke'schen Beobachtungen für 45° gelten. *Die Differenzen gehen nur bei drei Gläsern* (Nr. 20, 24, 27) *über 4 Proc. hinaus.* Die beiden ersten dieser Gläser sind stark bleihaltig; Nr. 20 enthält 80 Proc., Nr. 24 47 Proc. PbO.

Aus den Beobachtungen Paalhorn's mit dem Glase Nr. 20 wird es wahrscheinlich, dass bei den stark bleihaltigen Gläsern die Wärmeleitung stärker mit der Temperatur wächst,

1) Hier war die Reduction nicht durchführbar, weil die Beobachtung nicht ausführlich mitgetheilt ist.

Digitized by Google

als bei den anderen Gläsern. Die Beobachtungen Paalhorn's für das Glas Nr. 20 ergaben bei der Vergleichung mit der Luft folgende Resultate:

Temp.	$\frac{K_{Glas}}{K_{Luft}}$ beob.	ber.	Differenz in Proc.
37,1	20,38	19,61	− 3,3
44,9	20,33	21,10	+ 3,7
29,7	18,20	18,21	± 0,0

Ermittelt man hieraus den Temperaturcoefficienten, indem man die beiden ersten Versuche zusammenfasst, so erhält man

$$\frac{K_{Glas}}{K_{Luft}} = 19{,}636\{1 + 0{,}0097\,(t - 37{,}2)\}.$$

In der letzten Reihe sind die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung angegeben.

Benutzt man den so ermittelten Temperaturcoefficienten für das Glas 20 und nimmt man für das Glas 25 den Temperaturcoefficienten nach Gleichung (3), so erhält man aus dem Focke'schen Werth (vgl. Tab. II),

$$\frac{K_{22}}{K_{25}} = 0{,}650 \text{ für } 45^{\circ},$$

den Werth 0,601 für 25°.

Vergleicht man dann diesen Werth mit dem von Paalhorn bestimmten 0,575, so geht die Differenz, die nach der obigen Tabelle 12 Proc. betrug, auf 4,4 Proc. herunter.

Da einer der benutzten Temperaturcoefficienten vielleicht nur eine rohe Annäherung darstellt, kann die eben ausgeführte Rechnung keinen Anspruch auf Genauigkeit machen; sie soll nur zeigen, dass ein Theil der in der Tabelle vorhandenen Differenzen wahrscheinlich geringer wird, wenn man die nothwendigen Temperaturcorrectionen einführt.

5) Dass das Glas 20 einen so starken Unterschied nach den Beobachtungen Focke's und Paalhorn's zeigt, hatte ich nicht erwartet. Denn dasselbe Glas war schon früher von Voigt untersucht und hatte nebst zwei anderen geringere Differenzen ergeben.[1]) Eine Vergleichung der von Voigt ge-

1) A. Winkelmann, Wied. Ann **67.** p. 160. 1899.

Digitized by Google

fundenen Verhältnisszahlen mit den von Focke bestimmten zeigt folgende Tabelle; die Zahlen beziehen sich auf die Gläser Nr. 19, 21, 20.

Relative Leitfähigkeit	nach Voigt	nach Focke	Differenz in Proc. des Mittelwerthes
K_{19}/K_{21}	1,34	1,29	+ 3,8
K_{21}/K_{20}	1,44	1,31	+ 9,5
K_{20}/K_{19}	0,514	0,590	− 13,8

Die letzte Reihe zeigt, dass für K_{20}/K_{19} der Focke'sche Werth 13,8 Proc. grösser ist, als der von Voigt bestimmte. Die Ursache hierfür liegt nach Focke darin, dass zwischen den benachbarten Punkten der aneinandergekitteten Flächen der beiden Gläser sich eine Temperaturdifferenz ausbildet. Erwärmt man nun von dem besser nach dem schlechter leitenden Glase, so erhält man einen anderen Werth für das gesuchte Verhältniss der Wärmeleitung, als wenn man in umgekehrter Richtung erwärmt. Der endgültige Werth wird von Focke aus beiden Werthen abgeleitet. Hätte Voigt bei der Combination 20/19 auch die Erwärmung nach der entgegengesetzten Richtung ausgeführt, so hätte er, wenn der Focke'sche Werth richtig ist, einen um etwa 13,8 Proc. grösseren Werth als Focke finden müssen. Die beiden so an der Combination 20/19 ermittelten Werthe hätten also einen Unterschied von etwa 27 Proc. zeigen müssen. Dass die Differenz in den beiden Werthen je nach der Erwärmungsrichtung auch dann eintritt, wenn die Wärmeleitung der beiden Gläser sehr nahe gleich ist, zeigt folgende Mittheilung von Focke. Die Beobachtung nach einer Richtung ergab für $K_{92}/K_0 = 1{,}103$, während der richtige Werth für das gleiche Verhältniss 1,005 ist. Die beiden Beobachtungen nach entgegengesetzten Richtungen müssen also in dem vorliegenden Falle nahezu eine Differenz von 19 Proc. ergeben haben. Focke berechnet, wie erwähnt, durch die Combination der Einzelbeobachtungen den endgültigen Werth. Dieser wird um so zuverlässiger sein, je geringer die Differenz der Einzelwerthe ist; wie weit die Zuverlässigkeit bei Differenzen von 20 Proc. geht, lässt sich schwer ermitteln.

6. Ausser den bleihaltigen Gläsern 20 und 24 zeigt nach Tabelle II noch das bleifreie Glas 27 eine grössere Differenz

Digitized by Google

(— 8 Proc.). Indessen muss hier irgendwo ein Versehen oder eine Verwechselung vorliegen. Focke giebt nämlich am Schlusse seiner Arbeit für die meisten Gläser die Brechungsindices n_D an, die er mit dem Abbe'schen Refractometer gemessen hat; bei vier Gläsern fehlt aber die Angabe, die so motivirt wird: „Gläser 20, 33, 27 und 30 hatten zu grosse Brechungsindices, um sie mit diesem Apparat bestimmen zu können." Dies war für die Gläser 27 und 30 auffallend, da in der Zusammensetzung kein Grund vorhanden war, ein besonders hohes n anzunehmen; es war im Gegentheil zu erwarten, dass der Brechungsindex beträchtlich kleiner sein würde, als der höchste von Focke beobachtete, nämlich 1,6450. Die Erwartung wurde nach Versuchen in der Zeiss'schen Fabrik bestätigt; die Gläser haben folgende Indices:

Glas 27	$n_D = 1{,}5224$
„ 30	$n_D = 1{,}5215$

Das Glas 27 in der Tabelle II muss deshalb vorläufig unberücksichtigt bleiben.

7. Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf Folgendes hinweisen. Die von der Fabrik gemachten Angaben über die Zusammensetzung der Gläser beziehen sich auf die Sätze, welche bei der Bereitung des Glases in den Glashafen hineingebracht werden. Trotz der vollkommenen Uebereinstimmung zweier Sätze können die Gläser selbst sehr deutliche Differenzen zeigen. Die Ursache hierfür liegt in dem Schmelzprocesse selbst; so greifen z. B. bleihaltige Gläser stets die Wandungen des Schmelzhafens an und lösen aus demselben Thonerde auf. Man hat deshalb in den Bleigläsern, auch wenn der eingebrachte Satz keine Thonerde enthält, immer Thonerde zu erwarten, wenn die Schmelzung in den gewöhnlichen Häfen vorgenommen wurde. Wieweit die Differenzen gehen können, möge folgendes Beispiel zeigen. Zwei Gläser, die nominell die gleiche Zusammensetzung hatten (sie stimmten nahe mit Nr. 24 überein), zeigten nach der optischen Untersuchung für n_D die Werthe 1,6169 und 1,6245. Die hier sich ergebende Differenz von 0,0076 kann nur durch eine Zusammensetzungsdifferenz erklärt werden. Zwei Gläser können deshalb nur dann sicher als gleich betrachtet werden, wenn

Digitized by Google

sie aus derselben Schmelzung herrühren; die Zusammensetzung selbst kann von der angegebenen, aus dem Satze berechneten um Grössen abweichen, die für den einzelnen Bestandtheil bis zu 2 Proc. seines Werthes gehen können.

Fasst man das Gesagte zusammen, so ergiebt sich:

1. Es ist nicht entschieden, welcher der beiden von Paalhorn und Focke im absoluten Maasse bestimmten Werthe der Wärmeleitung der Wahrheit am nächsten kommt.

2. Die Differenzen in den relativen Werthen sind wahrscheinlich zum Theil auf die verschiedenen Temperaturen zurückzuführen, bei denen die Beobachtungen ausgeführt sind.

3. Es ist wünschenswerth, die Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gläser von der Temperatur zu bestimmen.

Jena, Februar 1899.

(Eingegangen 14. Februar 1899.)

Digitized by Google

5. *Ueber die innere Reibung der Gase und deren Aenderung mit der Temperatur; von Paul Breitenbach.*[1])

(Hierzu Taf. IV u. V, Fig. 1—8.)

I. Einleitung.

Ueber die innere Reibung von Gasen liegt eine grosse Anzahl von quantitativen Untersuchungen vor. Bei denselben sind zwei verschiedene Methoden zur Anwendung gekommen. Bei der ersten ermittelt man den Reibungscoefficienten aus dem logarithmischen Decrement der Schwingungen von horizontalen Scheiben, welche in dem zu untersuchenden Gase um ihre verticale Axe schwingen. Bei der zweiten Methode berechnet man den Reibungscoefficienten aus der Zeit, welche ein gemessenes Volumen eines Gases braucht, um durch eine Capillarröhre zu strömen.

Untersuchungen nach der ersten Methode wurden von O. E. Meyer[2]), Cl. Maxwell[3]), O. Schumann[4]), A. Kundt und E. Warburg[5]), J. Puluj[6]) u. a. ausgeführt.

Der zweiten Methode bedienten sich u. a. Graham[7]), O. E. Meyer[8]), J. Puluj[9]), E. Wiedemann[10]), A. von Obermayer[11]), E. Warburg u. L. v. Babo[12]) und C. Barus.[13])

1) Auszug aus einer Erlanger Dissertation. Dort sind die einzelnen Zahlenwerthe mitgetheilt, die Darstellung der Gase beschrieben etc.

2) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **125.** p. 177, 401, 564. 1865; **143.** p. 14. 1871; Wied. Ann. **32.** p. 642. 1887.

3) Cl. Maxwell, Philos. Transact. 1866.

4) O. Schumann, Wied. Ann. **23.** p. 353. 1884.

5) A. Kundt u. E. Warburg, Pogg. Ann. **155.** p. 337, 525. 1875.

6) J. Puluj, Wiener Ber. II. Abth. LXXIII, Maiheft 1876; Wied. Ann. **1.** p. 296. 1877.

7) Graham, Philos. transact. p. 513. 1846; p. 373. 1861.

8) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **127.** p. 253, 353. 1866; **148.** p. 1, 203, 526. 1873.

9) J. Puluj, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien. II. Abth. Februarheft. **69** u. Juliheft. **70.**

10) E. Wiedemann, Archives des Sciences phys. de Génève. 2. sér. **46.** p. 278.

11) A. v. Obermayer, Wiener Ber. **71. 73;** Carl's Rep. **12** u. **13.**

12) E. Warburg u. L. v. Babo, Wied. Ann. **17.** p. 390. 1882.

13) C. Barus, Wied. Ann. **36.** p. 358. 1889.

Digitized by Google

Während bei gewöhnlicher Temperatur die nach den verschiedenen Methoden gemessenen Reibungscoefficienten recht gut übereinstimmen, ist dies bei höheren Temperaturen nicht mehr der Fall. Ich habe in meiner Dissertation eine Tabelle über die Resultate einiger früheren Untersuchungen über Luft, Wasserstoff, Kohlensäure, Aethylen und Methylchlorid zusammengestellt. Dieser entsprechen die Curven der Fig. 7 der Tafel V. In derselben sind die Ordinaten die Temperaturen, die Abscissen die Reibungscoefficienten $\times 10^6$ in (C.G.S.) Einheiten. ([cm^{-1}, g, sec^{-1}.]) (In Fig. 7 sind ausserdem auch noch die später erwähnten Resultate meiner eigenen Versuche eingezeichnet.) Die nach der Schwingungsmethode erhaltenen Resultate sind mit einem *s* bezeichnet. E. Wiedemann giebt in Archives des Sciences de Génève 2. sér. 46 nur relative Werthe an. Ich habe dieselben unter Berücksichtigung der Ausdehnung der Capillare umgerechnet. Dabei wurde für den dort angegebenen relativen Werth von η für Luft bei 100° der von mir ermittelte absolute Werth 221,2 eingesetzt und die anderen Werthe hierauf bezogen.

Aus der Fig. 7 der Tafel V ergiebt sich, dass die nach der Schwingungsmethode bestimmten Reibungscoefficienten in einem weit stärkeren Maasse mit der Temperatur zu wachsen scheinen, als die nach der Transpirationsmethode gemessenen.

Schon von O. E. Meyer[1]) ist darauf hingewiesen worden, dass infolge der bei der mathematischen Entwickelung der Theorie der beiden Methoden gemachten Vernachlässigungen die Schwingungsmethode zu grosse Resultate liefert.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Wiedemann habe ich eine Reihe von Versuchen über die Aenderung des Reibungscoefficienten mit der Temperatur angestellt, und zwar innerhalb möglichst weiter Temperaturgrenzen.

Nach der Ansicht von O. Schumann[2]) ist die Transpirationsmethode überhaupt nicht zur Bestimmung der Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Temperatur geeignet, weil die an der Wand der Capillare adsorbirte Luftschicht mit steigender Temperatur abnimmt, der Radius der

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **148.** p. 43. 1873.
2) O. Schumann, Wied. Ann. **23.** p. 381. 1884.

Digitized by Google

Röhre also wächst, und weil ferner eine Gleitung des Gases an der Wand stattfindet, die in höheren Temperaturen in stärkerem Maasse auftritt und so das Resultat zu klein erscheinen lässt.

Der erste Einwand ist von Schumann mit Rücksicht auf Versuche von R. Bunsen[1]) und eigene Experimente zurückgezogen worden.[2])

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Reibungscoefficienten von der Temperatur glaubte ich, den zweiten Einwand O. Schumann's nicht unberücksichtigt lassen zu dürfen, und habe daher einige Versuche über die *Gleitung von Luft an den Wänden der Capillare* angestellt. Sie ergaben (vgl. w. u.), dass die Gleitung wie bei gewöhnlicher Temperatur, so auch bei höherer Temperatur das Resultat nur unwesentlich beeinflusst und daher vernachlässigt werden darf.

II. Apparat und Ausführung der Versuche.

Der benutzte Apparat war mit einigen Abänderungen einem von Hrn. E. Wiedemann angegebenen nachgebildet.[3])

Zur Aufnahme des zu untersuchenden Gases, gewissermassen als Gasometer, dienten zwei flachgedrückte Glaskugeln *A* und *B* (Fig. 2 der Tafel IV) von je 6 cm Höhe und 7 cm Breite, die durch eine 11 cm lange Glasröhre *C* von 8 mm lichter Weite miteinander verbunden waren. Die Kugel *A* trug die Röhre *R* mit dem Hahn *M*. An *R* war rechts die Röhre *S*, links der der Hahn *a* angeschmolzen. An diesem befand sich ein Schliff, und ein in letzteren mit bestem Siegellack eingekittetes dünnes Bleirohr vermittelte die Verbindung mit der Capillare; durch *S*, den Schliff *S'* und ein darangekittetes dünnes Bleirohr war die Verbindung mit dem Manometer hergestellt. Das *Manometer* bestand aus einer U-förmig gebogenen Glasröhre *W* von 1 cm Weite, und $2^1/_2$ m Länge. Als Scalen dienten zwei in Millimeter getheilte Maassstäbe, welche mit einem Normalmaassstab verglichen waren. Als Manometerflüssigkeit wurde Wasser benutzt, das mit einigen Tropfen Fluoresceinlösung schwach gefärbt war. Die Manometerröhre konnte durch den

1) R. Bunsen, Wied. Ann. **20.** p. 558. 1883; **24.** p. 339. 1885.

2) O. Schumann, Wied. Ann. **27.** p. 91. 1886.

3) Eine kurze Beschreibung desselben befindet sich in Archives des sciences phys. de Génève 2. sér. **46.** p. 278.

Digitized by Google

Hahn *V* abgesperrt werden. Um ein Eindringen von Wasser in die übrigen Theile des Apparates zu verhindern, war bei *W* ein nach oben schlagendes Ventil angebracht. Das Chlorcalciumrohr *T* hielt der Wasserdampf von dem zu untersuchenden Gase ab. Zum eventuellen Ablassen von zu viel Gas diente der Hahn *U*. Derselbe wurde ferner dazu benutzt, um beim Uebergang von einem zu untersuchenden Gase zu einem anderen einen Gasstrom durch den Apparat zu leiten.

Zur Untersuchung von in Wasser leicht löslichen Gasen diente das Manometer *Y'*. Es bestand aus den beiden flachgedrückten Kugeln *X* und *Y* von je 3,5 cm Höhe und 4,5 cm Breite. Sie waren unten durch eine Röhre miteinander verbunden. *X* stand durch ein aufgesetztes Glasrohr und den Hahn *U'* mit den übrigen Theilen des Apparates in Verbindung. *Y* trug die $2^1/_2$ m lange und 5 mm weite Glasröhre *Y'*. Die Kugeln waren zur Hälfte mit Quecksilber und die obere Hälfte von *Y* mit Wasser gefüllt, welches bei steigendem Druck in *X* an einer Scala in die Höhe stieg. Dieses Manometer wurde durch Vergleichen mit dem Manometer *W'* auf Wasserdruck geaicht. Die Hähne *X'* und *X''* dienten zum Einfüllen bez. Ablassen von Waser und Quecksilber. An den Hahn *V'* wurde bei den Versuchen über Gleitung ein Quecksilbermanometer angesetzt (vgl. weiter unten).

Die Kugel *B* lief unten in eine Röhre aus, die einerseits den zum Ablassen von Quecksilber dienenden Hahn *G* trug, andererseits durch den Hahn *H* und einen übersponnenen Kautschukschlauch mit dem Quecksilbergefäss *J* in Verbindung stand. Das letztere fasste ungefähr 400 ccm. Es war an einem hölzernen Schlitten befestigt, welcher in einer senkrechten Holzführung lief. Unter ihm befand sich ein zweiter Schlitten. Dieser konnte mit der Schraube *K* festgestellt werden und trug die Messingschraube *L*. Letztere hatte eine Länge von 95 und eine Ganghöhe von 1,8 mm, und ermöglichte ein langsames Verschieben des oberen Schlittens.

Bei den Versuchen erwies es sich als nothwendig, den Hahn *H* zu schliessen, ohne dabei die Beobachtung des Manometers und die Regulirung des Druckes zu unterbrechen. Dazu diente die in Fig. 3 Tafel IV perspectivisch gezeichnete Vorrichtung. Hinter *H* war ein Brett von 40 cm Höhe und 20 cm Breite

Digitized by Google

aufgestellt. In der Höhe von *H* war ein drehbarer Stab eingelassen, an diesem eine Gabel angeschraubt, welche den Griff des Hahnes *H* umfasste. Ein senkrecht zur Axe des Stabes an diesem angebrachter Stift trug einerseits ein Laufgewicht und schnappte andererseits in eine Feder ein, wodurch er in seiner Lage gehalten wurde. Durch Anziehen einer Schnur wurde die Feder ausgelöst und das herunterfallende, auf ein Widerlager aufschlagende Gewicht bewirkte die Schliessung des Hahnes *H*. Der Zeitpunkt dieser Schliessung, sowie der Zeitpunkt, in welchem das Quecksilber in die Kugel *A* eintrat, bez. dieselbe verliess, wurde durch eine electrische Klingel angezeigt. Dazu waren bei *u* und *v* Platindrähte eingeschmolzen, ein Platindraht war ferner durch das Glasröhrchen *D* in *A* genau bis zu der Stelle eingeführt, an welcher die Kugel *A* in die Röhre *C* überging. Die Platindrähte standen in der aus der Figur ersichtlichen Weise durch den Umschalter x, y, y' mit einer Batterie und der Klingel in Verbindung. Aus der Klingel war der automatische Unterbrecher entfernt und an dem Anker des Elektromagnets ein zweiter, beim Abreissen des Ankers im Innern der Glocke anschlagender Hammer angebracht.

Die Kugeln *A* und *B* befanden sich in einem mit Wasser gefüllten Kasten aus Weissblech. An demselben waren vorn und hinten Fenster angebracht. In ihm befanden sich das Thermometer *E* und der Rührer *F*, ferner das (in Fig. 4 Tafel IV in der Seitenansicht gezeichnete) Schlangenrohr *N*, dasselbe war durch ein kurzes Stückchen dickwandigen Kautschukschlauches mit dem Hahn *M* verbunden, andererseits durch den Hahn *O* und eine darin eingekittete Bleiröhre mit der 2 cm weiten und 30 cm langen Röhre *P*. In letzterer befand sich wasserfreie Phosphorsäure. Eine gleiche, mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, welche das Gas vor seinem Eintritt in *P* durchströmte, ist in der Zeichnung weggelassen.

Zur Befestigung und zum Schutz der Capillare diente folgende Vorrichtung. Der 5 cm im Durchmesser haltende, mit Gewinde versehene Messingklotz *b* war dreifach durchbohrt. In zwei Durchbohrungen waren die Glasröhren *c* und *d* mit einem aus Bleiglätte und Glycerin bestehenden Kitte eingesetzt. Die Verlängerung von *c* nach unten bildete die zweimal gebogene Röhre *e*, welche als Vorwärmeröhre diente. Zwischen

Digitized by Google

diese und *d* war die Capillare *f* angeschmolzen. In die dritte Durchbohrung des Messingklotzes war ein etwa 1 cm weites durchbrochenes Messingrohr zur Aufnahme des Thermometers eingesetzt. Zum Schutz der Capillare und des Vorwärmerohres waren dieselben von einem auf den Messingklotz aufgeschraubten, 5 cm weiten und 38 cm langen, durchbrochenen Rohre *l* umgeben.

Die Gefässe für die verschiedenen Temperaturbäder waren mit Gewinden versehen, in welche der Messingklotz eingeschraubt werden konnte.

Zur Herstellung eines Temperaturbades von 15° diente das doppelwandige, 45 cm hohe, 15 cm weite Blechgefäss *i*. In der Mitte desselben war der durchlöcherte Blechcylinder *k* zur Aufnahme der Capillare angebracht. In das Gewinde *h* wurde der Messingklotz *b* eingeschraubt. Bei Untersuchungen in *Kältemischungen* wurde dasselbe Gefäss verwendet, hierbei aber *k* entfernt und durch einen mit Alkohol gefüllten Glascylinder ersetzt. Statt des Gewindes war auf denselben ein mit Rührer versehener Korkring aufgesetzt.

Bei Versuchen bei 100° wurde der doppelwandige Cylinder *n* (Fig. 5 Tafel IV) benutzt. Derselbe war aus Weissblech gefertigt, innen 6,5 cm, aussen 10 cm weit und 45 cm hoch. Der Wasserdampf trat bei *o* ein, strömte durch die bei *q* angebrachten Löcher zwischen die doppelte Wandung und trat bei *p* aus. Ein ganz ähnlicher, aus hart gelöthetem Kupferblech verfertigter Cylinder wurde zum Durchleiten von Anilindampf benutzt.

Zur Erzeugung der Temperatur von 302° diente der Dampf von siedendem Diphenylamin. In dem hartgelötheten, 13 cm weiten und 47 cm hohen Kupferblechcylinder *r* (Fig. 6 Tafel IV) wurde Diphenylamin zum Sieden erhitzt, die Dämpfe strömten bei *s* in die doppelte Wand, verdichteten sich im Rückflusskühler *t* und die Flüssigkeit trat bei *s'* wieder in den innern Raum ein.

Bei *Z* schützte ein doppelter Schirm aus Pappe die übrigen Theile des Apparates vor der von dem Siedegefäss ausstrahlenden Wärme. Alle Rohrleitungen waren noch zum Schutz gegen plötzliche Temperaturschwankungen in Watte gehüllt.

Das vor *P* befindliche Chlorcalciumrohr stand durch einen Dreiweghahn unter Zwischenschaltung der nöthigen Reinigungs-

Digitized by Google

apparate mit dem Gasentwickelungsapparat, bez. dem Gasometer, der das zu untersuchende Gas enthielt, andererseits mit einer Hahnluftpumpe in Verbindung.

Die *Ausführung der Versuche* war folgende:

Das Quecksilber wurde in *A* möglichst hoch gestellt, die Hähne *M* und *O* geöffnet, alle übrigen geschlossen und der Apparat evacuirt. Dann wurde durch Umdrehen des Dreiweghahnes das Gas eingelassen. Dieses Auspumpen und Einlassen wurde mehrmals wiederholt. Die Kugeln *A* und *B* wurden dann durch Senken des Quecksilbers mit dem Gase gefüllt, der Hahn des Manometes geöffnet und durch häufiges Steigenlassen der Manometerflüssigkeit und Ablassen des Gases auch das Manometer mit dem Gase gefüllt.

Nachdem der Apparat über Nacht stehen gelassen war, wurde noch einige Zeit hindurch Gas in denselben eingeleitet, welches durch den Hahn *U* und ein darangesetztes, unter Wasser mündendes Glasrohr ausströmte.

Nach den ersten der im Folgenden beschriebenen Versuche wurde das Durchleiten eines Gasstromes durch den Apparat wiederholt, bis die Versuche übereinstimmende Resultate ergaben. Nach diesen Vorversuchen wurde mit den definitiven Messungen begonnen.

Durch Senken des Quecksilbergefässes *J* und Oeffnen der Hähne *M* und *O* wurde das zu untersuchende Gas in die Kugeln *A* und *B* eingesogen, wobei es sich in dem Schlangenrohr *N* auf die Temperatur des Wasserbades erwärmte, bez. abkühlte. Dann wurde *M* geschlossen und durch Heben des Quecksilbergefässes *J* ein Druck im Apparate hergestellt, der einige Millimeter höher war, als der Druck, bei welchem der Versuch stattfinden sollte. Hierbei wurde so verfahren, dass das Quecksilber einige Millimeter unter der Kugel *A* in der Röhre *C* stehen blieb, und etwa zuviel eingelassenes Gas am Hahne *U* abgelassen. Der Hahn *H* wurde dann geschlossen und einige Zeit gewartet, bis sich alle Temperaturunterschiede des Apparates ausgeglichen hatten und das Manometer constant blieb. Dann wurde das Thermometer *E* und der Barometerstand abgelesen der Umschalter *x* auf *y'* gestellt und durch Oeffnen des Hahnes *y* die Ausströmung durch die Capillare eingeleitet. Sobald das hierbei fallende Manometer den gewünschten Druck er-

Digitized by Google

reicht hatte, wurde dieser Druck durch Heben des Quecksilbergefässes J mit der Schraube L während der Dauer des ganzen Versuches constant erhalten. Den Eintritt des Quecksilbers in A bezeichnete ein Schlag der electrischen Klingel. In diesem Augenblicke wurde ein in $^1/_5$ Sec. getheiltes Taschenchronoskop in Gang gesetzt. Nachdem etwa 20 bis 30 ccm Quecksilber in A eingetreten waren, wurde der Umschalter x auf y gestellt und der Verschlussapparat des Hahnes H durch Ziehen an einer Schnur in Thätigkeit gesetzt. Der Augenblick der Unterbrechung der Quecksilberzuleitung bei H wurde wieder durch einen Schlag der Klingel angezeigt und in diesem Augenblick das Chronoskop arretirt. Der Umschalter x wurde dann wieder auf y' gestellt, die Hähne g und V geschlossen und durch Oeffnen des Hahnes G das Quecksilber anfangs in starkem Strahl, nachher tropfenweise abgelassen. Ein Schlag der Klingel bezeichnete wieder den Augenblick, in welchem das Quecksilber den Contact bei D verliess und der Hahn G zu schliessen war. Das Quecksilber wurde dann gewogen und in das Gefäss J zurückgegossen.

Das *Chronoskop* wurde durch Vergleichen mit einer Normaluhr geaicht. Es ergab sich, dass die Angaben desselben mit 0,99669 zu multipliciren waren.

Die *Thermometer* wurden mit Normalthermometern, welche in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geaicht waren, verglichen. Der Siedepunkt des Wassers wurde nach dem Barometerstand bestimmt.

Die Angaben des *Barometers* wurden auf 0° reducirt, diejenigen des *Wassermanometers* auf 4° reducirt und dann auf Quecksilberdruck umgerechnet.

Zunächst wurde eine grosse Anzahl von *Vorversuchen* unter den verschiedensten Versuchsbedingungen mit zahlreichen Capillaren angestellt, um die Fehlerquellen kennen zu lernen und dem Apparat die endgültige, oben beschriebene Gestalt zu geben.

Die definitiven Untersuchungen wurden mit zwei *Capillaren* ausgeführt. Diese waren aus einer grossen Anzahl von Röhren durch mikrokospische Messungen und Calibriren mit Quecksilberfäden ausgewählt. Sie hatten genau kreisrunden Querschnitt und waren fast cylindrisch. Ihr Radius wurde durch mehr-

Digitized by Google

maliges Auswägen mit Quecksilber bestimmt. Es wurde gefunden:

Capillare I. Länge: 55,82 cm, Radius: 0,10661 mm.

Capillare II. Länge: 95,43 cm, Radius: 0,1381 mm.

Bei den Untersuchungen bei höheren und tieferen Temperaturen wurde der Ausdehnungscoefficient α des Glases berücksichtigt. Hierbei wurde 3α nach Dulong und Petit gesetzt: zwischen 0^0 und $100^0 = 0{,}000025$, zwischen 100^0 und $200^0 = 0{,}000027$, zwischen 200^0 und $300^0 = 0{,}000030$.

Es erwies sich als nöthig, die Capillare I einmal, die Capillare II dreimal zu biegen. Nach dem Biegen wurde ein Quecksilberfaden in die Röhre gebracht und seine Länge an den verschiedenen Stellen gemessen. Es ergab sich, dass an keiner der Biegestellen das Rohr eine nennenswerthe Veränderung erlitten hatte.

III. Berechnung der Versuche.

Für die Strömung eines Gases durch eine Capillarröhre entwickelt O. E. Meyer[1]) die Formel:

$$V_1 = \pi \tau \frac{p_1^2 - p_2^2}{2 p_1} \frac{R^4}{8 \eta l}\left(1 + 4\frac{\zeta}{R}\right),$$

worin p_1 den Druck am Anfang der Röhre, V_1 das unter diesem Drucke gemessene Volumen, p_2 den Druck am Ende der Röhre, R den Radius, l die Länge der Capillare, τ die Strömungszeit, η den Reibungscoefficienten und ζ den Gleitungscoefficienten bedeutet.

Hieraus ergiebt sich:

$$\eta = \pi \tau \frac{p_1^2 - p_2^2}{2 p_1} \frac{R^4}{8 V_1 l}\left(1 + 4\frac{\zeta}{R}\right).$$

In dem vorliegenden Falle, in welchem das Gas in die Atmosphäre ausströmt, ist $p_2 =$ dem Barometerstand P, $p_1 =$ dem Barometerstand $P +$ dem Manometerdruck p zu setzen. Zur Berechnung der Versuche haben wir also die Formel:

$$\eta = \pi \tau \frac{(2P + p)p}{2(P + p)} \frac{R^4}{8 V_1 l}\left(1 + 4\frac{\zeta}{R}\right).$$

Wenn die Capillare eine andere Temperatur hat, als die, bei welcher das Gas gemessen war, so ändert dasselbe sein Volumen im Verhältniss der absoluten Temperaturen. Es ist also vorstehende Formel noch mit $(1 + \alpha T)/(1 + \alpha t)$ zu multi-

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **127.** p. 269. 1866.

Digitized by Google

pliciren. Hier bedeutet T die Temperatur des Apparates, t die Temperatur der Capillare.

Wenn η in absoluten Maasseinheiten angegeben werden soll, wie dies im Folgenden geschehen ist, so ist noch zu beachten, dass τ in Sekunden, R und l in Centimetern auszudrücken ist und die in Centimetern Quecksilberdruck angegebenen Drucke P und p mit dem specifischen Gewicht des Quecksilbers bei der betreffenden Zimmertemperatur und der Beschleunigung der Schwerkraft g zu multipliciren sind; g beträgt für Erlangen 981,08.

Bekanntlich ist der Gleitungscoefficient ζ bei gewöhnlicher Temperatur eine kleine Grösse, die nur bei sehr engen Röhren gegen R in Betracht kommen kann. Weiter unten soll nachgewiesen werden, dass dasselbe in höheren Temperaturen der Fall ist. Ich habe daher bei Berechnung der Reibungscoefficienten das Glied $1 + 4\zeta/R$ vernachlässigt.

Ich lasse nun eine Zusammenstellung der Versuche folgen.

In der ersten Columne ist die Capillare angegeben, mit der die Versuchsreihe gemacht wurde, unter t die Temperatur der Capillare, unter T' die Temperatur des Wasserbades, in dem sich die Kugeln A und B befanden, unter t' die Zimmertemperatur, nach der Barometer und Manometer corrigirt wurden, unter p der Manometerdruck, uncorrigirt in Centimetern Wasserdruck und corrigirt in Centimetern Quecksilberdruck, unter P der corrigirte Barometerstand, unter τ die corrigirte Versuchsdauer in Secunden, unter M in Gramm das Gewicht des Quecksilbers von der Temperatur T, welches dem in die Capillare eingetretenen Gasvolumen entspricht, unter $\eta . 10^7$ der mit 10^7 multiplicirte, aus den vorstehenden Daten berechnete Reibungscoefficient.

Jede Versuchsreihe besteht aus 3 bis 5, bisweilen auch aus noch mehr Versuchen. Um die Uebereinstimmung der zu einer Reihe vereinigten Versuche untereinander übersehen zu können, wurde aus der Summe von τ und M eventuell unter Berücksichtigung der Temperaturänderung während einer Versuchsreihe die auf jeden Versuch entfallende Quecksilbermenge zurückgerechnet. Die Resultate sind unter M' für die beiden ersten Versuchsreihen eingetragen. Aus der Uebereinstimmung von M und M' ist ersichtlich, dass die Uebereinstimmung

Digitized by Google

stimmung der Versuche untereinander eine recht gute war. Die Abweichung betrug selten über $^1/_4$ Proc.; Versuchsreihen, in denen M und M' über 1 Proc. voneinander abwichen, wurden verworfen, ebenso solche, bei denen aus dem regelmässigen Abnehmen oder Zunehmen der Differenz von M und M' ersichtlich war, dass das zu untersuchende Gas noch mit dem vorher im Apparat befindlichen verunreinigt war, bez. dass Luft in den Apparat eingedrungen war. Namentlich bei Untersuchung von Wasserstoff musste eine grosse Reihe von Versuchen aus erwähnten Gründen verworfen werden.

III. Versuche mit ungemischten Gasen.

1. Versuche mit atmosphärischer Luft.

Die Luft wurde mehrmals durch Kalilauge geleitet.

Cap.	t	T	t'	p		P	τ	M	M'	$\eta . 10^7$
				H_2O	Hg					
I	15,0	14,2	15	165,7	12,18	72,71	323,4	328,9	329,3	—
	—	14,2	—	—	—	—	314,0	319,3	319,7	—
	—	14,2	—	—	—	—	326,5	333,5	332,4	—
	—	14,3	—	—	—	—	340,4	346,3	346,1	—
	—	14,3	—	—	—	—	329,0	335,3	335,0	—
		14,2					1633,3	1663,3		1809
							reducirt 1627,9			
I	15,0	14,3	15	83,6	6,14	72,71	415,4	221,9	221,6	—
	—	14,4	—	—	—	—	458,6	244,8	244,6	—
	—	14,4	—	—	—	—	411,2	218,8	219,3	—
	—	14,4	—	—	—	—	472,6	252,0	252,1	—
		14,4					1757,8	937,5		1804
							reducirt 1751,7			
II	15,0	16,3	17	165,7	12,18	72,89	1106,2	1875,0		1813
II	15,0	14,2	15	165,7	12,18	73,83	884,74	1492,8		1810
II	15,0	14,3	15	83,7	6,15	73,83	1401,2	1232,7		1816
II	15,0	17,2	19	160,9	11,81	73,90	1011,0	1680,0		1805
II	15,0	17,4	19	99,2	7,29	73,83	908,8	954,7		1807
	15,0								Mittel:	1809
I	−21,5	14,0	15	165,7	12,18	74,06	1393,5	1788,6		1648
I	−21,4	14,2	16	83,7	6,15	74,03	1681,6	1125,8		1646
	−21,45								Mittel:	1647

Digitized by Google

Cap.	t	T	t'	p H_2O	p Hg	P	τ	M	$\eta.10^7$
I	99,1	14,0	14	165,6	12,17	73,43	843,4	545,3	2215
I	99,0	13,7	14	165,7	12,18	72,95	1830,0	1181,4	2216
II	99,2	18,0	20	160,9	11,78	73,78	1237,7	1313,1	2198
II	99,2	18,2	20	99,2	7,29	73,78	1140,7	763,7	2206
	99,1							Mittel:	2209
II	182,4	16,6	19	78,9	5,79	73,84	1747,2	656,7	2565
II	182,4	16,1	18	161,0	11,82	73,84	2331,4	1731,1	2557
II	182,4	17,2	19	160,9	11,78	73,91	1051,4	782,9	2557
II	182,4	17,5	19	119,8	8,79	73,91	1069,8	604,4	2558
	182,4							Mittel:	2559
II	302,0	18,9	20	161,0	11,82	73,58	2305,3	1177,4	2993
II	302,0	20,3	23	140,3	10,30	73,57	1122,5	505,2	2993
	302,0							Mittel:	2993

2. Versuche mit Aethylen.

Da der Ausdehnungscoefficient des Aethylens nicht bekannt ist, so wurde 0,00367 als Ausdehnungscoefficient angenommen.

Cap.	t	$\eta.10^7$
I	15,0	1010
I	15,0	1006
I	15,0	1008
I	15,0	1011
I	15,0	1007
I	15,0	1015
I	15,0	1014
I	15,0	1015
I	15,0	1013
	15,0	1011

Cap.	t	$\eta.10^7$
I	−21,4	897
I	−21,4	888
I	−21,2	897
I	−20,7	898
	−21,2	895
I	99,2	1285
I	99,2	1284
II	99,3	1278
II	99,3	1279
	99,25	1282

Cap.	t	$\eta.10^7$
II	182,4	1535
II	182,4	1526
II	182,4	1528
	182,4	1530
II	302,0	1827
II	302,0	1819
II	302,0	1831
	302,0	1826

3. Versuche mit Kohlensäure.

Als Ausdehnungscoefficient wurde 0,00370 angenommen.

Cap.	t	$\eta.10^7$
I	−20,6	1302
I	−20,8	1304
I	−20,6	1298
	−20,7	1301
I	15,0	1463
I	15,0	1466
I	15,0	1464
	15,0	1464

Cap.	t	$\eta.10^7$
I	99,1	1873
I	99,1	1866
	99,1	1870
II	182,4	2225
II	182,4	2216
	182,4	2241

Cap.	t	$\eta.10^7$
II	302,0	2682
II	302,0	2681
	302,0	2682

Digitized by Google

4. Versuche mit Wasserstoff.

Da schon bei der geringsten Beimischung anderer Gase sich ein unverhältnissmässig starkes Steigen des Reibungscoefficienten zeigte (vgl. unten Versuche mit Gemischen von Wasserstoff und Kohlensäure), so musste eine grosse Anzahl von Versuchen verworfen werden.

Vor den Versuchen bei — 20,60 und bei den hohen Temperaturen wurde jedesmal ein Controlversuch bei 15° gemacht. Bei 15° ergaben die Versuche 7 und 8 einen um mehr als 2 Proc. kleineren Reibungscoefficienten als die übrigen, unter sich gut übereinstimmenden Versuche.

Der bei 7. und 8. verwendete Wasserstoff diente auch zu den Versuchen bei — 20,6°. Da dieser Wasserstoff jedenfalls als der reinste verwendete anzusehen ist, so sind in der Zusammenstellung der Resultate die bei — 20,6° erhaltenen Zahlen unverändert aufgenommen, bei 15° sind die bei Versuch 7 und 8 erhaltenen Resultate angegeben, während die bei höheren Temperaturen gefundenen Reibungscoefficienten vorher mit 893/912 = 0,97906 multiplicirt sind.

Der Ausdehnungscoefficient des Wasserstoffs wurde gleich 0,00366 gesetzt.

Nr.	Cap.	t	$\eta.10^7$
1	I	15,0	915
2	I	15,0	914
3	I	15,0	920
4	I	15,0	914
5	I	15,0	905
6	I	15,0	903
		15,0	912

Nr.	Cap.	t	$\eta.10^7$
7	I	15,0	895
8	I	15,0	891
		15,0	893
	I	−20,5	823
	I	−20,7	823
		−20,6	823

Cap.	t	$\eta.10^7$
I	99,2	1088
I	99,2	1086
	99,2	1087
II	182,4	1238
II	182,4	1244
	182,4	1241
II	302,0	1421
II	302,0	1422
	302,0	1422

5. Versuche mit Methylchlorid.

Das Methylchlorid siedet bei — 23°, und ich wählte es daher zur Untersuchung, um die Aenderung des Reibungscoefficienten eines Gases bis zu dessen Siedepunkt verfolgen, zu können. Ich leitete das Gas bei der Darstellung durch eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz, um etwaige bei — 21° sich verflüssigende Beimengungen zu entfernen. Trotzdem gelang eine Untersuchung bei — 21° nicht, da ein Theil des

Digitized by Google

Gases sich bei dieser Temperatur in der Capillare condensirte und beim Oeffnen des Hahnes wieder verdampfte. Erst als die Temperatur der Capillare auf -18^0 gestiegen war, gelang es, den Druck im Apparat constant zu halten. Ich benutzte daher statt obiger Kältemischung bei der Untersuchung eine solche aus 1 Theil Chlorammonium mit 4 Theilen Schnee, die eine Temperaturerniedrigung auf $-15{,}4^0$ ermöglichte.

Der Ausdehnungscoefficient des Methylchlorids ist nicht bekannt und wurde daher gleich dem Ausdehnungscoefficienten der Luft, 0,00367 angenommen.

Cap.	t	$\eta . 10^7$	Cap.	t	$\eta . 10^7$	Cap.	t	$\eta . 10^7$
I	−15,2	943	I	99,2	1394	II	182,4	1708
I	−15,3	940	I	99,2	1386	II	182,4	1704
	−15,25	941	II	99,1	1389		182,4	1706
I	15,0	1062	II	99,1	1380	II	302,0	2140
I	15,0	1055		99,15	1387	II	302,0	2138
I	15,0	1053					302,0	2139
	15,0	1057						

V. Temperaturcoefficienten der inneren Reibung.

Die kinetische Gastheorie giebt für die innere Reibung von Gasen die Formel:

$$\eta = \frac{m\,\Omega}{4\,\pi\,\sigma^2}. \tag{1}$$

Es bedeutet hierin m die Masse eines Molecüles, Ω den nach dem Maxwell'schen Vertheilungsgesetze berechneten Mittelwerth der molecularen Geschwindigkeit, und σ den Radius der Wirkungssphäre eines Molecüles.

Bekanntlich wächst Ω proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur, und wenn in obiger Formel nur Ω veränderlich wäre, so wäre

$$\eta_t = \eta_0 (1 + \alpha t)^{0{,}5}.$$

Die Erfahrung zeigt indessen, dass statt des Exponenten 0,5 eine andere Grösse, die meistens mit n bezeichnet wird, gesetzt werden muss, die bei den verschiedenen Gasen zwischen 0,6 und 1 schwankt. Man setzt also, wenn T die absolute Temperatur ist

$$\eta_t = \eta_0 (1 + \alpha t)^n = \frac{\eta_0}{\alpha^n} T^n.$$

Digitized by Google

Aus den von mir bestimmten Reibungscoefficienten habe ich die Werthe für n zwischen je zwei aufeinander folgenden Versuchstemperaturen berechnet und im Folgenden zunächst für Luft, dann für die anderen Gase zusammengestellt.

	t	$\eta . 10^7$	n
Luft	− 21,45	1647	
			0,6921
	15,0	1809	
			0,7783
	99,1	2209	
			0,7281
	182,4	2559	
			0,6707
	302,0	2993	

Hier nimmt n mit steigender Temperatur ab, wie es auch aus den Versuchen von E. Wiedemann[1]) und A. von Obermayer sich ergiebt. Auffallend erscheint es, dass bei den Versuchen in niederer Temperatur wieder eine Abnahme von n auftritt. Auch aus einer Anzahl der Versuche A. von Obermayer's, die bei $-21{,}5^\circ$ angestellt sind, kann auf eine Abnahme von n in niedrigen Temperaturen geschlossen werden. A. von Obermayer findet[2]), dass für Luft bei Temperaturen zwischen 150° und 300° dieselben Werthe für n sich ergeben, wie zwischen den niedrigen Temperaturen $-21{,}5^\circ$ und $53{,}5^\circ$.

	t	$\eta . 10^7$	n		t	$\eta . 10^7$	n
Aethylen	− 21,2	895		Wasserstoff	− 20,6	823	
			0,9014				0,6202
	15,0	1011			15,0	893	
			0,9255				0,6844
	99,25	1282			99,2	1064	
			0,8770				0,6577
	182,4	1530			182,4	1215	
			0,7577				0,5832
	302,0	1826			302,0	1392	
Kohlens.	− 20,7	1301		Methylchlorid	− 15,25	941	
			0,8820				1,0385
	15,0	1464			15,0	1057	
			0,9450				1,0601
	99,1	1870			99,15	1387	
			0,8930				1,0248
	182,4	2241			182,4	1706	
			0,7651				0,9687
	302,0	2682			302,0	2139	

Auch bei diesen Gasen nimmt n mit steigender Temperatur ab und ebenso bei Temperaturen unter 0°. A. von Obermayer[3]) hat einige dieser Gase auch bei niedrigen Tempera-

1) E. Wiedemann, Archives de Génève. 2. sér. **46.** p. 278.

2) A. von Obermayer, Wiener akadem. Anzeiger Nr. 8. 1876. Carl's Rep. **12.** p. 465.

3) A. von Obermayer, Carls Rep. **13.** p. 130 ff.

Digitized by Google

turen untersucht. Die von ihm für n erhaltenen Werthe, die ziemlich schwanken, lassen eine Abnahme bei tiefen Temperaturen nicht erkennen.

Dass eine Abnahme von n bei Temperaturen unter 0^0 bei allen untersuchten Gasen gleichmässig eintritt, erscheint sehr auffallend. Möglicherweise könnte ein Versuchsfehler vorliegen, vielleicht dadurch, dass die Gase trotz des sorgfältigen Trocknens noch Wasserdampf enthielten.

O. Schumann[1]) sucht die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur darzustellen durch die Gleichung:

$$\eta = \eta_0 \sqrt{1 + \alpha t}(1 + \gamma t)^2. \tag{2}$$

Er berechnet aus einer der Gleichung (1) ähnlichen Formel die Werthe des Radius σ der molecularen Wirkungssphäre und findet, dass diese zwischen den Grenzen von -2^0 und 100^0 eine lineare Function von t bilden. Indem er dieselben umgekehrt proportional dem Ausdrucke $1 + \gamma t$ setzt, gelangt er zu Gleichung (2). Es bedeutet also γ den Verkleinerungscoefficienten des Radius der molekularen Wirkungssphäre.

Innerhalb der Temperaturgrenzen meiner Versuche ist σ keine lineare Function von t. In Fig. 8 Tafel V habe ich die relativen Werthe von σ bei den verschiedenen Temperaturen graphisch dargestellt. Während die Curven für Wasserstoff und Luft fast geradlinig verlaufen, sind die der vielatomigen Gasmolecüle stark gekrümmt.

Die Verkleinerung der Wirkungssphäre mit steigender Temperatur suchte Stefan durch die Hypothese zu erklären, dass die Molecüle von Aetherhüllen umgeben seien, deren Dicke mit steigender Temperatur abnimmt, während O. E. Meyer annahm, dass die das Molecül bildenden Atome sich bei höherer Temperatur weiter voneinander entfernen und so den benachbarten Molecülen ein tieferes Eindringen gestatten.

Für die sich aus Fig. 8 Tafel V ergebende grundsätzliche Verschiedenheit im Verhalten der zwei- und der mehratomigen Gase giebt die Hypothese Stefan's keine Erklärung, während

1) O. Schumann, Wied. Ann. **23.** p. 383. 1884.

Digitized by Google

eine solche sich aus der Meyer'schen Anschauung zwanglos ergiebt. Bei Zugrundelegung der letzteren wird aber die Aenderung von σ mit der Temperatur abhängig sein von der Zahl, Gestalt und Lagerung der das Molecül bildenden Atome; die Abhängigkeit der Wirkungssphäre und also auch die der inneren Reibung von der Temperatur kann durch einen einfachen Ausdruck, wie die von Schumann gegebene Formel ist, nicht dargestellt werden.

Ich gebe in der folgenden Tabelle, nach der Fig. 8 Tafel V gezeichnet ist, eine Uebersicht über die Werthe von σ. Zur Berechnung wurden die folgenden Werte für Moleculargewicht und Moleculargeschwindigkeit zu Grunde gelegt.

	m	Ω_0
Luft	28,86	44700 cm
Aethylen	27,94	45300 „
Kohlensäure	41,89	36100 „
Wasserstoff	2,0	169800 „
Methylchlorid	50,34	33700 „

Da m hier mit dem absoluten Gewicht eines Wasserstoffmolecüls zu multipliciren ist, so sind die für σ erhaltenen Zahlen durch die Wurzel aus dem absoluten Gewicht eines Wasserstoffmolecüls zu dividiren.

Luft			Kohlensäure			Methylchlorid		
t	$\eta.10^7$	$\sigma.10^{-1}$	t	$\eta.10^7$	$\sigma.10^{-1}$	t	$\eta.10^7$	$\sigma.10^{-1}$
− 21,4	1647	2446	− 20,7	1301	2981	− 15,3	941	3733
15,0	1809	2415	15,0	1464	2906	15,0	1057	3622
99,1	2209	2330	99,1	1870	2743	99,1	1387	3371
182,4	2559	2277	182,4	2241	2636	182,4	1706	3198
302,0	2993	2232	302,0	2682	2555	302,0	2139	3027

Aethylen			Wasserstoff		
− 21,2	895	3288	− 20,6	823	1777
15,0	1011	3199	15,0	893	1763
99,3	1282	3029	99,2	1064	1722
182,4	1530	2916	182,4	1215	1695
302,0	1826	2830	302,0	1392	1678

Digitized by Google

VI. Versuche mit Gasgemischen.

Es wurden untersucht (mit Capillare I):

1. Gemische von Aethylen und Luft;
2. Gemische von Wasserstoff und Kohlensäure.

Die Gemische wurden folgendermaassen hergestellt.

In einem Gasometer von 5 Liter Inhalt, der mit einem offenen Quecksilbermanometer verbunden war, wurde über ausgekochtem Wasser kohlensäurenfreie Luft, bez. Kohlensäure aufgefangen. Der Gasometer wurde dann durch einen Dreiweghahn einerseits mit einer Wasserluftpumpe, andererseits mit einem Aethylen, bez. Wasserstoff enthaltenden Gasometer verbunden. Nachdem ein Theil des ersten Gases ausgepumpt worden war, wurde der Dreiweghahn geschlossen, der Manometerstand abgelesen und dann von dem zweiten Gase bis zum Atmosphärendruck eingelassen. Bei der Berechnung wurde vom Partialdruck des ersten Gases und dem Gesammtdruck die Tension des Wasserdampfes abgezogen. Die Manometerangaben wurde auf 0° reducirt.

1. Versuche mit Gemischen von Aethylen und Luft.

9,69 % Luft, 90,31 % Aeth.		45,39 % Luft, 54,61 % Aeth.		86,44 % Luft, 13,56 % Aeth.	
t	$\eta.10^7$	t	$\eta.10^7$	t	$\eta.10^7$
15,0	1079	15,0	1345	15,0	1696
15,0	1078	15,0	1345	15,0	1688
15,0	1078	15,0	1345	15,0	1692
99,3	1368	99,3	1675	99,2	2067
99,3	1366	99,3	1673	99,2	2070
99,3	1367	99.3	1674	99,2	2069
31,0 % Luft, 69,0 % Aeth.		70,0 % Luft, 30,0 % Aeth.			
15,0	1238	15,0	1551		
15,0	1233	15,0	1545		
15,0	1236	15,0	1548		

2. Versuche mit Gemischen aus Wasserstoff und Kohlensäure.

Da die Kohlensäure sich in Wasser leichter löst, als der Wasserstoff, so änderten die Gemische ihre Zusammensetzung bald. Die Gemische wurden daher stets unmittelbar nach ihrer Darstellung untersucht.

Digitized by Google

Die Ausdehnungscoefficienten der Gemische wurden nach der Mischungsregel aus dem Ausdehnungscoefficienten des Wasserstoffs (0,00366) und dem der Kohlensäure (0,00370) gefunden.

t	$\eta.10^7$	t	$\eta.10^7$
97,24% H_2, 2,76% CO_2		48,44% H_2, 51,56% CO_2	
15,0	991	15,0	1485
99,3	1195	99,2	1805
82,2% H_2, 17,8% CO_2		15,27% H_2, 84,73% CO_2	
15,0	1289	99,2	1888
99,3	1624	12,98% H_2, 87,02% CO_2	
		15,0	1484

Ueber die innere Reibung eines Gemisches von Kohlensäure und Wasserstoff hat J. Puluj[1]) Untersuchungen nach der Schwingungsmethode angestellt.

In folgender Tabelle habe ich die Resultate obiger Versuche zusammengestellt und zum Vergleich die von J. Puluj gefundenen mit 10^7 multiplicirten Werthe daneben aufgeführt.

CO_2	H_2	Puluj	Breitenbach		CO_2	H_2	Puluj	Breitenbach	
		b. 14,7°	b. 15°	b. 99,2°			b. 14,7°	b. 15°	b. 99,2°
1,0000	0,0000	1468	1464	1869	0,1780	0,8220	—	1289	1624
0,9003	0,0997	1477	—	—	0,1608	0,8392	1307	–	—
0,8702	0,1298	—	1484	—	0,0984	0,9016	1215	—	—
0,8444	0,1556	—	—	1897	0,0642	0,9358	1111	–	—
0,8501	0,1499	—	—	1880	0,0388	0,9612	1031	—	—
0,8015	0,1985	1491	—	—	0,0276	0,9724	—	0991	1195
0,7225	0,2775	1499	—	—	0,0240	0,9760	0991	—	—
0,5156	0,4844	—	1485	1805	0,0168	0,9832	0958	—	—
0,4346	0,5654	1475	—	—	0,0000	1,0000	0893	0893	1064
0,2641	0,7359	1399	—	—					

Die bei 15° von J. Puluj und die bei derselben Temperatur von mir erhaltenen Werthe stimmen genau überein. Ich habe dieselben in Fig. 1 Tafel IV zu einer Curve vereinigt. Der Reibungscoefficient 1289 eines Gemisches von 0,178 Kohlensäure und 0,822 Wasserstoff fällt etwas ausserhalb der Curve der Puluj'schen Werthe.

Fig. 1 Tafel IV enthält ferner die Resultate meiner Versuche über die Reibung von Gemischen aus Aethylen und Luft. Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über dieselben.

1) J. Puluj, Carl's Repert. **15.** p. 578 u. 633.

Digitized by Google

Aethylen	Luft	bei 15°		bei 99,3°
		gefunden	berechnet	
1,000	0,000	0,0001011	0,000 101	0,000 1282
0,903	0,097	1078	105	1367
0,690	0,310	1236	116	—
0,546	0,454	1345	124	1674
0,300	0,700	1548	144	—
0,136	0,864	1692	162	2069
0,000	1,000	1809	181	2209

Bei den *Gemischen aus Kohlensäure und Wasserstoff* ist der Reibungscoefficient stets grösser, bei denen aus *Aethylen und Luft* stets kleiner, als die procentische Zusammensetzung erwarten lässt. Bei ersteren wächst der Reibungscoefficient zunächst, wenn der Kohlensäure eine geringe Menge Wasserstoff zugefügt wird. Ein Maximum, scheint, wie aus J. Puluj's und meinen Versuchen hervorgeht, bei einer Mischung aus 75 Proc. Kohlensäure und 25 Proc. Wasserstoff zu liegen. Dann fällt der Reibungscoefficient erst langsam, darauf sehr schnell. Schon eine geringe Beimischung von Kohlensäure bei Wasserstoff erhöht den Reibungscoefficienten ausserordentlich.

J. Puluj[1]) leitet für den Reibungscoefficienten eines Gemisches zweier Gase die Formel ab:

$$\eta = \eta_1 \sqrt{p_1 + \frac{m_2}{m_1} p_2} \Big/ \left[p_1 + \left(\frac{\eta_1}{\eta_2}\sqrt{\frac{m_2}{m_1}}\right)^{2/3} p_2\right]^{2/3}$$

Dabei bedeuten η_1 und η_2 die Reibungscoefficienten der beiden Gase, m_1 und m_2 die betreffenden Moleculargewichte und p_1 und p_2 das Mischungsverhältniss der Bestandtheile.

J. Puluj hat nach dieser Formel die Resultate der Versuche über Wasserstoff und Kohlensäure berechnet und meistens etwas zu grosse Werthe erhalten. Die Formel ist daher nur als Näherungsformel zu betrachten. Ich habe nach derselben die Reibungscoefficienten des Gemisches von Aethylen und Luft bei 15° berechnet. Für Luft wurde dabei $m_1 = 28{,}86$, für Aethylen $m_2 = 27{,}94$ gesetzt. Die Resultate sind in der obigen Tabelle eingetragen. Die berechneten Werthe sind alle etwas kleiner, als die beobachteten. Die Formel ist also auch hier nur angenähert richtig. Darin aber stimmen die nach

1) J. Puluj, Carl's Repert. 15. p. 578 u. 633. 1879.

Digitized by Google

dieser Formel berechneten Zahlen mit den beobachteten überein, dass beide für die Reibungscoefficienten von Gemischen aus Luft und Aethylen kleinere Werthe ergeben, als durch lineare Interpolation gefunden werden.

VII. Ueber Gleitung von Luft an Glaswänden.

A. Kundt und E. Warburg[1]) bewiesen theoretisch und experimentell, dass der Coefficient ζ der äusseren Reibung dem Drucke umgekehrt proportional ist. Sie fanden durch Schwingungsversuche:

$$\zeta = 0{,}0001 \frac{760}{p} (\text{mm}).$$

E. Warburg[2]) bestimmt ζ nach der Strömungsmethode. Der Reibungscoefficient wurde zunächst bei Atmosphärendruck bestimmt, dann bei einem mittleren Druck von etwa 40 mm. Der Druck und mit ihm der Gleitungscoefficient ändern sich auf der ganzen Länge der Capillare.

E. Warburg berechnet für den mittleren Druck als Annäherungsformel

$$p = P_0 \,/\, \left(1 + \frac{P_0 - p_0}{P_0}\right),$$

wobei P_0 und p_0 die Drucke an den Enden der Capillare bezeichnen.

Bezeichnet man mit η_p und η_a die bei dem Druck p und bei Atmosphärendruck erhaltenen Reibungscoefficienten, und vernachlässigt ζ bei Atmosphärendruck, so ist:

$$\eta_a / \eta_p = 1 + \frac{4\zeta_p}{R}.$$

Zu den *Versuchen* wurden einige *Aenderungen am Apparate* vorgenommen. Am Hahn V wurde mit einem kurzen Bleiröhrchen ein geschlossenes Quecksilbermanometer angesetzt. Dasselbe hatte eine auf Spiegelglas geritzte, in halbe Millimeter getheilte Scala. Es konnten daran Drucke bis zu 25 cm abgelesen werden.

Am Hahn g der Capillare wurde ein Bleirohr angesetzt, das durch einen Schliff mit einem Recipienten von 5 Liter Inhalt verbunden war. In Verbindung mit dem Recipienten be-

1) A. Kundt u. E. Warburg, Wied. Ann. **155.** p. 337, 541. 1875.
2) E. Warburg, Pogg. Ann. **159.** p. 399. 1876.

Digitized by Google

fanden sich noch ein dem oben beschriebenen gleiches Manometer und eine gutwirkende Wasserluftpumpe. Der Recipient konnte mit derselben bis auf etwa 2,5 cm Druck evacuirt und dieser Druck stundenlang unverändert erhalten werden. Ferner wurde mit dem Hahn U eine Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass das Volumen des Apparates constant gehalten wurde und aus der Aenderung des Druckes das ausgeströmte Gasvolumen berechnet wurde. Es konnten *nur angenähert richtige Resultate* erzielt werden. Alle Versuche wurden mit trockener Luft und mit Capillare II angestellt.

Die *Berechnung der Versuche* geschah nach der Formel:

$$K P_2 t = W_1 \left[\log \text{ nat } \frac{p_1 + P_2}{p_1 - P_2} - \log \text{ nat } \frac{P_1 + P_2}{P_1 - P_2} \right].$$ [1])

Hier ist:

$$K = \frac{\pi R^4}{8 \eta l} \left(1 + 4 \frac{\zeta}{R} \right),$$

W_1 das Volumen des Apparates, p_1 der veränderliche Druck im Apparate, P_1 der Druck im Apparate zu Beginn des Versuches, P_2 der constante Druck im Recipienten, t die Versuchszeit in Secunden.

Das Volumen des Apparates wurde zu 277 ccm ermittelt. Von einer Correctur wegen der kleinen Volumänderung, die der Apparat durch das Fallen des Manometers erleidet, glaubte ich absehen zu dürfen.

In den folgenden Tabellen ist eine Grösse ε enthalten. Die Bedeutung derselben ist:

$$\varepsilon = \frac{1}{t} \left[\log \text{ nat } \frac{p_1 + P_2}{p_1 - P_2} - \log \text{ nat } \frac{P_1 + P_2}{P_1 - P_2} \right].$$

Die Constanz von ε bei jeder Versuchsreihe bildet einen Maassstab für die Genauigkeit der Messungen.

Aus dem arithmetischen Mittel von ε wurde für jede Reihe nach der Formel

$$\frac{\eta}{1 + \frac{4\zeta}{R}} = \frac{P_2}{\varepsilon . W_1} \frac{\pi R^4}{8 l} = \eta'$$

der Reibungscoefficient berechnet.

1) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **148.** p. 10. 1873.

Digitized by Google

Hierbei ist noch folgendes zu beachten. In der Tabelle sind die Zeiten in Minuten angegeben, ferner sind die Logarithmen gewöhnliche. Bei der Ausführung der Rechnung ist also mit 60 und mit $M = 0{,}434295$ zu multipliciren. Ausserdem sind die Quecksilberhöhen mit dem specifischen Gewicht des Quecksilbers bei 0° und der Beschleunigung der Schwerkraft zu multipliciren.

Ferner bedarf die Formel noch einer Correction wegen der Verschiedenheit der Temperaturen des Apparates und der Capillare. Ein Theil des Apparates befindet sich als Vorwärmerohr im Temperaturbad der Capillare. Das Volumen des Vorwärmerohrs betrug 3,7 Proc. des Volumens des ganzen Apparates.

Die Correction hat demnach zu lauten:

$$\frac{1 + 0{,}037\,\alpha\,T + 0{,}963\,\alpha\,\tau}{1 + \alpha\,T},$$

wo τ die Temperatur des Apparates, T die der Capillare bedeutet.

Der so ermittelte Reibungscoefficient fiel wegen des grösseren Einflusses der Gleitung kleiner aus, als der vorher gefundene. Nach der oben erwähnten Formel

$$\frac{\eta_a}{\eta_p} = 1 + 4\,\frac{\zeta_p}{R}$$

wurde der Gleitungscoefficient ζ für den Druck p bestimmt. Ich führe nur die erste Versuchsreihe ausführlich an.

t (Min.)	p_1	ε	t (Min.)	p_1	ε
$T = 15{,}0$; $\tau = 18{,}0$; $P_2 = 2{,}44$			$T = 15{,}0$; $\tau = 18{,}0$; $P_2 = 2{,}44$		
0	19,47		6	17,06	261
1	19,01	0,00268	7	16,74	258
2	18,59	251	8	16,40	271
3	18,19	260	9	16,08	260
4	17,82	256	10	15,78	260
5	17,42	261	Mittel:	17,50	0,00261

$\eta' . 10^7 = 1776$; $p = 9{,}41$

Die Zusamenstellung der bei gleichen Temperaturen angestellten Versuchsreihen ergab:

Digitized by Google

T	p	$\eta' . 10^7$
15,0	9,41	1776
15,0	8,54	1761
15,0	8,71	1767
15,0	8,33	1760
15,0	8,87	1766

T	p	$\eta' . 10^7$
99,1	9,72	2138
99,2	9,61	2148
99,15	9,66	2143
182,4	9,25	2505
182,4	10,37	2477
182,4	9,81	2491

Aus diesen Werthen für η und den früher beim Atmosphärendruck bestimmten ergab sich als Werth des Gleitungscoefficienten bei 760 cm Barometerstand:

bei 15° : 0,000098 mm
„ 99,15°: 0,00013 „
„ 182,4°: 0,00012 „

Bei Zimmertemperatur fand E. Warburg 0,0001 mm, was mit dem von mir gefundenen Werth übereinstimmt.

Wenn auch die von mir bestimmten Gleitungscoefficienten aus den oben angeführten Gründen nur als angenähert richtig angesehen werden können, so lässt sich doch aus ihnen der Schluss ziehen, dass der *Gleitungscoefficient mit der Temperatur nur wenig zunimmt.*

VIII. Resultate.

Die Resultate vorliegender Arbeit lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. Der Coefficient der inneren Reibung wächst proportional einer Potenz der absoluten Temperatur, deren Exponent bei den verschiedenen Gasen zwischen 0,6 und 1 liegt. Es ist also anzunehmen, dass die Wirkungssphäre eines Molecüls mit wachsender Temperatur abnimmt.

2. Für dasselbe Gas ist der erwähnte Exponent nicht constant, sondern nimmt mit wachsender Temperatur ab. Auch bei niedrigen Temperaturen wurde eine Abnahme beobachtet.

3. In Gasgemischen ändert sich der Reibungscoefficient nicht proportional der Zusammensetzung. Eine von J. Puluj hierfür aufgestellte Formel ist nur angenähert richtig.

4. Der Umstand, dass die Transpirations- und die Schwingungsmethode in höheren Temperaturen voneinander

Digitized by Google

abweichende Resultate ergeben, lässt sich aus einer bei hoher Temperatur stärker auftretenden Gleitung des Gases an der Glaswand nicht erklären.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. E. Wiedemann, für die Anregung zu vorliegender Arbeit und die stete Hülfe bei derselben, sowie den Herren Dr. G. C. Schmidt, Dr. H. Th. Simon und Dr. E. Müller für ihre freundliche Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

(Eingegangen 20. November 1898.)

Digitized by Google

6. *Zur Theorie der Dämpfung von Galvanometerschwingungen; von H. Lemke.*

Im Jahre 1880 hat Schering[1]) über die Theorie der Bewegung eines Magneten, welcher in einem von galvanischen Strömen durchflossenen Multiplicator schwingt, eine Abhandlung veröffentlicht, in der er die Dämpfung nicht, wie es in der Regel geschieht, constant annimmt, sondern ihre Abhängigkeit vom Ausschlagswinkel berücksichtigt. Nachdem er für die Schwingungen des Magneten die Differentialgleichung

$$(1) \qquad \frac{d^2x}{dt^2} + 2\varepsilon(1-\varepsilon_1 x^2)\frac{dx}{dt} + n^2(1-n_1 x^2)x = 0$$

aufgestellt hat, in welcher das von dem Quadrat des Winkels x abhängige Glied der Dämpfungsfunction und von der dem Sinus proportionalen erdmagnetischen Kraft die beiden ersten Glieder der Entwickelung mitgenommen sind, gelangt er unter der Voraussetzung, dass zur Zeit $t = 0$ x verschwindet und $(dx/dt) = v_0$ ist, zu dem Integral

$$(2) \qquad x = Ae^{-\varepsilon t}\sin(\beta t + B), \quad \beta = \sqrt{n^2 - \varepsilon^2}.$$

Hierin sind A und B als Functionen der Zeit zu betrachten und können aus einem Systeme von Gleichungen berechnet werden, welches Schering unter Vernachlässigung der fünften und höheren Potenzen des Ausschlagswinkels angegeben hat. Die überaus complicirte Form dieser Gleichungen legt die Vermuthung nahe, dass man durch eine andere Anordnung der Integration zu Ausdrücken gelangen kann, welche einfacher sind. Dass dies in der That der Fall ist, soll im Folgenden gezeigt werden. Es lässt sich nämlich beweisen, dass die Bewegung des Magneten mit derselben Annäherung, welche Schering erreicht hat, als Summe dreier gedämpfter Schwingungen von sehr einfacher Gestalt dargestellt werden kann, vorausgesetzt, dass $n^2 > \varepsilon^2$ ist. Aus dieser Darstellung können dann sehr bequem die Schering'schen

1) K. Schering, Wied. Ann. 9. p. 287 und 452. 1880.

Digitized by Google

Formeln für die Schwingungsdauer, den Ausschlagswinkel und das logarithmische Decrement abgeleitet werden. Ist die Bewegung aperiodisch, so findet man von der Differentialgleichung Integrale, die sich gleichfalls durch grosse Symmetrie auszeichnen.

Schering hat in der oben citirten Abhandlung nachgewiesen, dass, wenn man in dem Integrale x diejenigen Glieder vernachlässigt, welche die fünften und höheren Potenzen des Ausschlagswinkels als Factor enthalten, statt der Differentialgleichung (1) die Gleichung

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\varepsilon\frac{dx}{dt} + n^2x = 2\varepsilon\varepsilon_1 x_0^2\frac{dx_0}{dt} + n^2 n_1 x_0^3 \tag{3}$$

benutzt werden kann, wo für x_0 ein Integral der Gleichung

$$\frac{d^2x_0}{dt^2} + 2\varepsilon\frac{dx_0}{dt} + n^2x_0 = 0 \tag{4}$$

zu nehmen ist. Setzt man zunächst voraus, dass die beiden Grössen n^2 und ε^2 voneinander verschieden sind, so hat man bekanntlich

$$x_0 = \gamma_1 e^{\lambda_1 t} + \gamma_2 e^{\lambda_2 t}, \tag{5}$$

wenn λ_1 und λ_2 die beiden Wurzeln der quadratischen Gleichung

$$\lambda^2 + 2\varepsilon\lambda + n^2 = 0$$

und γ_1 und γ_2 zwei willkürliche Constanten bedeuten.

Die rechte Seite der Differentialgleichung (3) ist jetzt eine bekannte Function der Zeit, welche kurz mit $f(t)$ bezeichnet werden soll. Aus der allgemeinen Theorie der linearen Differentialgleichungen ergiebt sich dann, dass das Integral von (3) in der Form

$$x = x_0 + g_1 e^{\lambda_1 t} + g_2 e^{\lambda_2 t} \tag{6}$$

geschrieben werden kann, wo g_1 und g_2 nicht mehr Constanten, sondern Functionen der Zeit sind, welche sich aus den Gleichungen

$$g_1 = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2}\int e^{-\lambda_1 t} f(t)\,dt, \quad g_2 = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1}\int e^{-\lambda_2 t} f(t)\,dt$$

Digitized by Google

berechnen lassen. Für $f(t)$ erhält man, wenn man den schon gefundenen Werth der Function x_0 einsetzt:

$$f(t) = A_1 e^{3\lambda_1 t} + A_2 e^{(2\lambda_1+\lambda_2)t} + A_3 e^{(\lambda_1+2\lambda_2)t} + A_4 e^{3\lambda_2 t},$$

wo zur Abkürzung

$$(7) \quad \left\{\begin{aligned} A_1 &= \{2\varepsilon\varepsilon_1\lambda_1 + n^2 n_1\}\gamma_1^3 \\ A_2 &= \{2\varepsilon\varepsilon_1(2\lambda_1+\lambda_2) + 3n^2 n_1\}\gamma_1^2\gamma_2 \\ A_3 &= \{2\varepsilon\varepsilon_1(\lambda_1+2\lambda_2) + 3n^2 n_1\}\gamma_1\gamma_2^2 \\ A_4 &= \{2\varepsilon\varepsilon_1\lambda_2 + n^2 n_1\}\gamma_2^3 \end{aligned}\right.$$

geschrieben wird. Hieraus lässt sich leicht das allgemeine Integral (6) bilden; man findet

$$(8) \quad x = x_0 + B_1 e^{3\lambda_1 t} + B_2 e^{(2\lambda_1+\lambda_2)t} + B_3 e^{(\lambda_1+2\lambda_2)t} + B_4 e^{3\lambda_2 t}$$

$$B_1 = \frac{A_1}{2\lambda_1(3\lambda_1-\lambda_2)}, \quad B_3 = \frac{A_3}{2\lambda_2(\lambda_1+\lambda_2)},$$

$$B_2 = \frac{A_2}{2\lambda_1(\lambda_1+\lambda_2)}, \quad B_4 = \frac{A_4}{2\lambda_2(3\lambda_2-\lambda_1)}.$$

Setzt man voraus, dass in den Coefficienten B keiner der Nenner verschwindet, so ist durch diese Formeln der Fall der aperiodischen Bewegung erledigt. Hat man es dagegen mit Schwingungen zu thun, ist also $\varepsilon^2 < n^2$, so werden die Grössen λ_1 und λ_2 complexe Werthe besitzen; man wird daher in (8) an Stelle der Exponentialfunctionen mit Vortheil trigonometrische Functionen einführen. Zunächst ergiebt sich

$$(5a) \qquad x_0 = Ce^{-\varepsilon t}\sin(\beta t + D), \quad \beta = \sqrt{n^2-\varepsilon^2},$$

wo C und D an Stelle von γ_1 und γ_2 die Rolle der Integrationsconstanten spielen, und ferner:

$$(8a) \quad \left\{\begin{aligned} x &= Ce^{-\varepsilon t}\sin(\beta t + D) \\ &\quad + C_1 e^{-3\varepsilon t}\sin(3\beta t + 3D_1) \\ &\quad + C_2 e^{-3\varepsilon t}\sin(\beta t + D_2). \end{aligned}\right.$$

Die Grössen C_1, C_2, D_1, D_2 sind durch die Integrationsconstanten C und D vollkommen bestimmt. Führt man nämlich die Bezeichnungen

$$\begin{aligned} a_1 &= -\tfrac{1}{2}\varepsilon\varepsilon_1\beta, & b_1 &= +\tfrac{1}{4}(2\varepsilon^2\varepsilon_1 - n^2 n_1), \\ a_2 &= +\tfrac{1}{2}\varepsilon\varepsilon_1\beta, & b_2 &= -\tfrac{3}{4}(2\varepsilon^2\varepsilon_1 - n^2 n_1), \\ c_1 &= -12\varepsilon\beta, & d_1 &= 4(3\varepsilon^2 - 2n^2), \\ c_2 &= -4\varepsilon\beta, & d_2 &= 4\varepsilon^2 \end{aligned}$$

Digitized by Google

ein, so wird

$$(9)\quad \begin{cases} C_1(c_1^2 + d_1^2)\sin 3(D_1 - D) = C^3(a_1 d_1 - b_1 c_1), \\ C_1(c_1^2 + d_1^2)\cos 3(D_1 - D) = C^3(a_1 c_1 + b_1 d_1), \\ C_2(c_2^2 + d_2^2)\sin(D_2 - D) = C^3(a_2 d_2 - b_2 c_2), \\ C_2(c_2^2 + d_2^2)\cos(D_2 - D) = C^3(a_2 c_2 + b_2 d_2). \end{cases}$$

Da $\varepsilon < n$ von Null verschieden sein sollte, können

$$c_1^2 + d_1^2 = 16\,n^2(4\,n^2 - 3\,\varepsilon^2) \quad \text{und} \quad c_2^2 + d_2^2 = 16\,n^2\,\varepsilon^2$$

nicht verschwinden, und es werden sich daher die Constanten C_1 und C_2 stets aus den Gleichungen (9) berechnen lassen. Man gelangt also zu dem Ergebniss, dass die periodische Bewegung des Magneten immer als Summe von drei gedämpften Sinusschwingungen darstellbar ist, von denen sich überdies bemerken lässt, dass zwei unter ihnen eine im allgemeinen sehr kleine Amplitude von Anfang an besitzen. Aus der Betrachtung der Formeln (9) geht nämlich hervor, dass die Constanten C_1 und C_2 der dritten Potenz von C, oder wenn man von endlichen Factoren absieht, der dritten Potenz des Ausschlagswinkels proportional sind.

Die eben angegebene Form des Integrals gilt nur unter der Voraussetzung, dass ε von Null verschieden ist. Findet keine Dämpfung statt, so kann man aus den Gleichungen (9) C_2 nicht mehr berechnen. Statt des Integrals (8a) hat man in diesem Falle

$$(8\text{b})\quad \begin{cases} x = C\sin(n\,t + D) + C'\sin(3\,n\,t + D') + K\,t\cos(n\,t + D), \\ D' = 3\,D, \quad C' = \frac{1}{32}\,n_1\,C^3, \quad K = -\frac{3}{8}\,n\,n_1\,C^3. \end{cases}$$

Diese Bewegung unterscheidet sich von der früheren wesentlich dadurch, dass die Zeit ausserhalb des Argumentes der trigonometrischen und Exponentialfunctionen auftritt. Sie hat eine gewisse Aehnlichkeit mit derjenigen Bewegung, welche durch die in der mathematischen Physik bekannte Differentialgleichung

$$\frac{d^2\xi}{d\,t^2} + 2\,\varepsilon\,\frac{d\,\xi}{d\,t} + n^2\,\xi = a\sin m\,t$$

dann definirt wird, wenn $\varepsilon = 0$ und $m = n$ vorausgesetzt wird. In diesem Falle findet man nämlich

$$\xi = C\sin(n\,t + D) - \frac{a}{2\,n}\cdot t\cdot\cos n\,t.$$

LIBRARY UNIVERSITY

Digitized by Google

Nimmt man wieder an, dass $\varepsilon \neq 0$ ist, dass zu Anfang der Bewegung x_0 verschwindet und $dx_0/dt = v_0$ ist, so lässt sich leicht die Schwingungsdauer τ berechnen. Es sei t_1 der erste, t_2 der zweite Werth von t, für welchen x verschwindet; dann ist

$$\tau = t_2 - t_1. \tag{10}$$

Nach dem Taylor'schen Satze ist

$$x_{t=t_1} = x_{t=0} + t_1 \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} + \cdots$$

$$x_{t=t_2} = x_{t=t'} + (t_2 - t') \left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=t'} + \cdots \qquad t' = \frac{\pi}{\beta}.$$

Da, wie sich sogleich herausstellen wird, t_1 und $t_2 - t'$ in Bezug auf den Ausschlagswinkel von der zweiten Ordnung sind, so kann man, wenn man die vierten Potenzen desselben vernachlässigen will, t_1 und t_2 aus folgenden Gleichungen berechnen

$$t_1 = -\frac{x_{t=0}}{\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0}}, \qquad t_2 = \frac{\pi}{\beta} - \frac{x_{t=t'}}{\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=t'}};$$

man findet somit die Schwingungsdauer

$$\tau = \frac{\pi}{\beta} - \left(\left(\frac{x}{\frac{dx}{dt}}\right)_{t=t'} - \left(\frac{x}{\frac{dx}{dt}}\right)_{t=0} \right). \tag{11}$$

Setzt man in diese Formel x und dx/dt ein, so erhält man mit Vernachlässigung der vierten Potenzen von C

$$\tau = \frac{\pi}{\beta} - \left(\frac{C_1}{C\beta} \sin D_1 + \frac{C_2}{C\beta} \sin D_2 \right) \left(e^{-\frac{2\varepsilon\pi}{\beta}} - 1 \right). \tag{12}$$

Eine Vergleichung dieses Ausdruckes der Schwingungsdauer mit dem entsprechenden von Schering zeigt, dass beide nur formal verschieden sind.

Man könnte in derselben Weise die Gleichungen für den Ausschlagswinkel und das logarithmische Decrement ableiten; da sie jedoch gegenüber den von Schering angegebenen Formeln nichts Neues enthalten würden, soll hier davon Abstand genommen werden.

Von Interesse sind einige Fälle der aperiodischen Bewegung, welche bisher noch nicht erledigt worden sind. Das Integral (8) behält, wie oben hervorgehoben wurde, nur dann

Digitized by Google

seine Gültigkeit, wenn keiner der Nenner der Coefficienten B gleich Null wird. Abstrahirt man von dem Fall, dass eine der Wurzeln λ_1 und λ_2 der quadratischen Gleichung

$$\lambda^2 + 2\varepsilon\lambda + n^2 = 0$$

verschwindet, so kommen die drei Möglichkeiten $\lambda_1 + \lambda_2 = 0$, $3\lambda_1 - \lambda_2 = 0$, $3\lambda_2 - \lambda_1 = 0$ in Betracht. Die erste, welche darauf hinausläuft, $\varepsilon = 0$ anzunehmen, ist schon untersucht worden. Die beiden anderen Beziehungen zwischen λ_1 und λ_2 sind der Gleichung

$$3\varepsilon^2 - 4n^2 = 0$$

äquivalent. Man überzeugt sich leicht, dass sich in diesem Falle die Bewegung folgendermaassen darstellen lässt:

$$(8c)\qquad \begin{cases} x = x_0 + E_1 e^{\lambda_1 t}.t + E_4 e^{\lambda_2 t} t \\ \qquad + E_2 e^{(2\lambda_1 + \lambda_2)t} + E_3 e^{(\lambda_1 + 2\lambda_2)t}, \\ E_1 = \dfrac{A_4}{\lambda_1 - \lambda_2}, \qquad E_2 = \dfrac{A_2}{2\lambda_1(\lambda_1 + \lambda_2)}, \\ E_4 = \dfrac{A_1}{\lambda_2 - \lambda_1}, \qquad E_3 = \dfrac{A_3}{2\lambda_2(\lambda_1 + \lambda_2)}. \end{cases}$$

Wenn $n^2 = \varepsilon^2$ ist, werden die Wurzeln λ_1 und λ_2 einander gleich, und x_0 nimmt die Form

$$(5b)\qquad x_0 = (\gamma_1 + \gamma_2 t)\, e^{-\varepsilon t}$$

an. Diese Bewegung ist von vielen Autoren eingehend untersucht worden. Bildet man mit diesem Werthe die rechte Seite der Differentialgleichung (3) und sucht das Integral derselben, so wird:

$$(8d)\qquad x = (G_0 + G_1 t + G_2 t^2 + G_3 t^3)\, e^{-3\varepsilon t} + x_0,$$

wo sich die Coefficienten G leicht berechnen lassen.

Bremen, Januar 1899.

(Eingegangen 8. Februar 1899.)

Digitized by Google

7. *Ueber die Phase Hertz'scher Schwingungen; von M. Abraham.*

Heinrich Hertz gab in seiner bekannten Arbeit[1]) „Die Kräfte elektrischer Schwingungen, behandelt nach der Maxwell'schen Theorie" ein recht anschauliches Bild des von einer geradlinigen Schwingung erzeugten Feldes, indem er die elektrischen Kraftlinien zeichnete, und die zeitliche Veränderung des Feldes durch eine Ausbreitung der Kraftlinien in den umgebenden Raum hinaus darstellte. Er findet in verschwindendem Abstand vom Nullpunkte die Geschwindigkeit der Ausbreitung unendlich gross gegen die Lichtgeschwindigkeit (c) und knüpft hieran die Bemerkung[2]): „Diese Erscheinung ist es, welche wir in der alten Ausdrucksweise durch die Aussage darstellten, dass sich der mit der Geschwindigkeit c fortschreitenden Inductionswirkung eine mit unendlicher Geschwindigkeit fortschreitende elektrostatische Kraft superponire." Diese Bemerkung wird öfters so gedeutet, als ob Hertz jener Zerlegung der Kraft in einen elektrostatischen, und einen elektrodynamischen Theil auch vom Standpunkte der Maxwell'schen Theorie aus eine gewisse Berechtigung hätte einräumen wollen. Dass diese Deutung nicht der Auffassung entspricht, zu der Hertz durch seine Epoche machenden Versuche gelangt war, geht wohl deutlich aus den einleitenden Worten der Arbeit hervor, sowie auch aus dem, jener Bemerkung folgenden Satze: „Richtiger deuten wir wohl im Sinne unserer Theorie die Erscheinung, indem wir bemerken, dass im Grunde die sich bildende Welle nicht lediglich den Vorgängen im Nullpunkte ihre Entstehung verdankt, sondern aus den Zuständen des ganzen umgebenden Raumes hervorgeht, welch letzterer nach unserer Theorie der eigentliche Sitz der Energie ist."

In der That kann der Annahme, dass sich unter Um-

1) H. Hertz, Wied. Ann. **36.** p. 1. 1888; Ausbr. d. elektr. Kraft p. 147.
2) H. Hertz, Ausbr. d. elektr. Kraft p. 154.

Digitized by Google

ständen elektrische Kräfte auch mit unendlicher Geschwindigkeit fortpflanzen können, vom Standpunkte der Maxwell'schen Theorie aus keine Berechtigung zuerkannt werden. Denn ein allgemeiner, von Poisson[1]) für beliebige Lösungen der Wellengleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = c^2 \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right)$$

hergeleiteter Satz, dessen Gültigkeit für elektromagnetische Wellen in Isolatoren neuerdings von Hrn. Birkeland[2]) hervorgehoben wurde, sagt aus: Ist die anfängliche Erregung auf einen Raum S beschränkt, so hat die Störung zur Zeit t einen Punkt P nur dann erreicht, wenn Theile der Oberfläche einer mit dem Radius $c.t$ um jenen Punkt P construirten, ausschliesslich vom schwingungsfähigen Medium erfüllten Kugel in S enthalten sind. Man beweist mit Hülfe dieses Satzes, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektromagnetischer Störungen im Aether unter allen Umständen gleich c ist. Was aber jene Bewegung der Kraftlinien anbelangt, so dürfte es gewagt sein, aus ihrer Geschwindigkeit irgend welche Schlüsse von principieller Bedeutung zu ziehen. Denn, wie Hertz selbst in einer anderen Abhandlung bemerkt[3]), „die unterstellte Bewegung der Kraftlinien ist noch nicht eindeutig bestimmt durch die controlirbare Abnahme und Zunahme der Kraftlinien in allen Theilen des Raumes". Eine eingehendere, von Hrn. W. Wien angestellte Untersuchung[4]) hat diesen Sachverhalt bestätigt. Man kann in der That eine bestimmte Kraftlinie des ursprünglichen Feldes mit einer, nach Belieben gewählten Kraftlinie des veränderten Feldes identificiren, und so die Geschwindigkeit der Kraftlinien willkürlich verändern. Diese ist somit keineswegs mit der vollkommen eindeutig definirten Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektrischen Kraft zu verwechseln.

Die Frage nun, wodurch sich die Umgebung des Erregers von den übrigen Theilen des Feldes unterscheidet, hat schon Hertz für den Fall eines geradlinigen, gegen die Wellenlänge

1) Poisson, Mém. de l'Institut. t. 7. p. 121. 1820.
2) K. Birkeland, Archiv sc. phys. et nat. Genève (3) **34.** p. 5. 1895.
3) H. Hertz, Ausbr. d. elektr. Kraft p. 271.
4) W. Wien, Wied. Ann. **47.** p. 326. 1892.

Digitized by Google

verschwindend kleinen Erregers dahin beantwortet, dass in unmittelbarer Nähe desselben die Phase der magnetischen Kraft sich mit unendlicher Geschwindigkeit ausbreitet, sodass die vom Erreger ausgesandte Welle mit einer in gleicher Richtung fortschreitenden Drahtwelle von gleicher Periode in verschiedenen Entfernungen vom Erreger in verschiedener Phase interferirt. Wir werden diesen Satz auf die axial-symmetrischen Eigenschwingungen eines beliebigen, leitenden Rotationskörpers ausdehnen. Wir legen dem Beweise die Voraussetzungen zu Grunde, durch die früher die Eigenschwingungen eines Hertz'schen Erregers definirt wurden.[1]) Wir theilen die Meridianebene des Erregers durch zwei orthogonale Curvenschaaren $u = \text{const.}$, $v = \text{const.}$ in unendlich kleine Rechtecke; der Abstand zweier Curven, denen die Parameterwerthe (u) und $(u + du)$ zukommen, sei du/U, der Abstand zweier Curven (v) und $(v + dv)$ betrage dv/V, wo U, V eindeutige Funktionen des Ortes sind. Die Meridiancurve des Erregers sei eine der Curven $u = \text{const.}$ Mit wachsender Entfernung vom Erreger mögen die Curven $v = \text{const.}$ sich asymptotisch den Wellennormalen nähern. Alsdann lässt sich das axial-symmetrische Feld durch eine einzige complexe Function A charakterisiren, deren zeitliche Aenderung durch den Factor e^{-pct}, deren räumliche Veränderung durch die Grenzbedingungen und die Differentialgleichung [10a] bestimmt ist. Mit der Function A hängen die Functionen N, X, Y, deren reelle Theile die Componenten der magnetischen und elektrischen Kraft ergeben, durch die Gleichungen zusammen [10b]

$$N = \frac{A}{\varrho}, \tag{1}$$

$$+ pY = \frac{U}{\varrho} \cdot \frac{\partial A}{\partial u}, \quad - pX = \frac{V}{\varrho} \cdot \frac{\partial A}{\partial v}. \tag{2}$$

Hierbei bezeichnet ϱ den Abstand von der Axe des Erregers. Die magnetische Kraft, deren Amplitude und Phase durch die Function N bestimmt wird, steht senkrecht auf den Meridianebenen. Setzen wir

$$N = |N| \cdot e^{\left(\varphi - \frac{\pi}{2}\right) \cdot i}, \tag{3}$$

1) M. Abraham, Wied. Ann. 66. p. 435—472 § 2. 1898. Die in eckigen Klammern angeführten Gleichungsnummern beziehen sich auf jene Arbeit.

Digitized by Google

so stellt $|N| \cdot \sin(\varphi)$ die magnetische Kraft, φ somit nach Kirchhoff's Definition[1]) die Phase derselben dar. Bezeichnen wir mit $J(f)$ den Factor von i in dem complexen Ausdruck einer beliebigen Function f, so folgt aus (3)

$$\varphi - \frac{\pi}{2} = J(\log N), \tag{4}$$

oder, da in Gleichung (1) ϱ eine reelle Grösse war,

$$\varphi - \frac{\pi}{2} = J(\log A). \tag{5}$$

Die Functionen X, Y bestimmten Amplitude und Phase der Componenten der elektrischen Kraft in Richtung der wachsenden Parameter u, v. Unseren Festsetzungen zufolge verschwindet an der Grenze des Leiters die tangentielle Componente der elektrischen Kraft. Hier ist also

$$Y = 0. \tag{6}$$

In grosser Entfernung vom Erreger dagegen, wo Theile der Wellen, deren Dimensionen gegen jene Entfernung verschwinden, als ebene, homogene Wellen anzusehen sind, steht die elektrische Kraft senkrecht auf der magnetischen und der Wellennormalen, und ist nach Amplitude und Phase der magnetischen gleich. Dort ist demnach

$$Y = N, \quad X = 0. \tag{7}$$

Nach diesen vorbereitenden Bemerkungen untersuchen wir, wie sich die Phase (φ) der magnetischen Kraft ändert, wenn wir längs einer Curve $v = \text{const.}$ fortschreiten. Um die Ideen zu fixiren, nehmen wir an, dass der Erreger mit seinem Spiegelbilde in Bezug auf eine feste Ebene identisch sei. Alsdann gehört die Gerade, in der jene Symmetrieebene eine beliebige Meridianebene schneidet, selbst zu der Curvenschaar $v = \text{const.}$ Längs einer solchen Geraden schreiten wir von einem Punkte, dem der Parameterwerth u zukommt, zu einem Punkte $(u + du)$ fort. Auf diesem Wege, von der Länge du/U, nimmt die Phase zu um den Betrag:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial u} \cdot du = \frac{du}{U} \cdot J\left(\frac{U}{A} \cdot \frac{\partial A}{\partial u}\right).$$

1) G. Kirchhoff, Vorl. über math. Optik p. 9. Hertz scheint die entgegengesetzte Grösse als Phase zu bezeichnen.

Digitized by Google

Nach Gleichung (1) und (2) ist also die auf die Längeneinheit berechnete Phasenänderung

$$U \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial u} = J\left(\frac{p}{N} Y\right). \tag{8}$$

In grosser Entfernung vom Erreger, wo die Wellen eben und homogen sind, ist nach (7):

$$U \frac{\partial \varphi}{\partial u} = J(p) = -\frac{2\pi}{\lambda} \quad (\lambda \text{ Wellenlänge}), \tag{9}$$

d. h. es befinden sich zwei Punkte, deren Phasendifferenz (2π) beträgt, in einem Abstand von einer Wellenlänge. Dieses Verhalten ändert sich indessen, wenn man sich dem Erreger nähert; die Componente Y wird immer kleiner, um schliesslich, an der Grenze des Leiters, vollkommen zu verschwinden. Hier wird also

$$U \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial u} = 0. \tag{10}$$

d. h. die Phase der magnetischen Kraft in der Nähe des Leiters nimmt momentan den Werth an, welcher dem an der Oberfläche fliessenden Strome entspricht. Was nun die zeitliche Aenderung der Phase anbetrifft, so ist sie im ganzen Felde die gleiche; sie beträgt:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -c \cdot J(p) = \frac{2\pi c}{\lambda}. \tag{11}$$

Wir können uns die räumliche und zeitliche Phasenänderung veranschaulichen, indem wir uns einen bestimmten Phasenwerth $\varphi = \text{const.}$, vom Erreger längs der Curven $v = \text{const.}$ fortgetragen denken, und zwar mit der Geschwindigkeit

$$q = \frac{du}{U\,dt} = \frac{-\frac{\partial \varphi}{\partial t}}{U \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial u}} = \frac{-2\pi c}{\lambda \cdot J\left(\frac{p}{N} Y\right)}. \tag{12}$$

Die so definirte Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Phase ist für eine bestimmte Eigenschwingung eine eindeutige Function des Ortes. Es ist, nach den Gleichungen (9), (10) und (11):

(13) $q = c$ in grosser Entfernung vom Erreger,

(14) $q = \infty$ an der Grenze des Erregers.

Digitized by Google

Wir sehen also:

Bei den axial-symmetrischen Eigenschwingungen eines beliebigen, leitenden Rotationskörpers schreitet die Phase der magnetischen Kraft von der Oberfläche des Leiters mit unendlicher Geschwindigkeit in den umgebenden Raum hinaus; mit wachsender Entfernung nähert sich ihre Geschwindigkeit asymptotisch der Lichtgeschwindigkeit.

Natürlich wäre es widersinnig, diesen Satz so aufzufassen, als ob die Phase der Erregung voraneilte. Vielmehr gilt an einem Punkte der aus der Geschwindigkeit q sich berechnende Werth der Phase erst von dem Momente an, wo sich der gedämpft periodische Schwingungszustand daselbst hergestellt hat. Da nun, wie oben gezeigt, die Störung sich stets mit Lichtgeschwindigkeit ausbreitet, so wird die vom Erreger ausgesandte Welle mit veränderlicher Phase fortschreiten. Erst in grosser Entfernung vom Erreger wird die Welle, die hier den Charakter einer ebenen Welle hat, überall in derselben Phase eintreffen. Hier besitzt sie einen bestimmten Phasenvorsprung (s) vor einer ebenen Welle, die mit ihr in gleicher Phase der magnetischen Kraft den Leiter passirt hat. Im Hertz'schen Falle beträgt dieser Vorsprung $s = \pi/2$. Für die Eigenschwingungen des stabförmigen Leiters lässt sich der Werth von s gleichfalls unschwer berechnen.

In der Bezeichnungsweise meiner Arbeit über den stabförmigen Leiter wird die magnetische Kraft, welche der Eigenschwingung n^{ter} Ordnung entspricht, dargestellt durch den reellen Theil der Function

$$N = e^{-p_n \cdot c \cdot t} \cdot \frac{\bar{H}_n(x) \cdot E_n(y)}{\varrho}.$$

Hierbei geben x, y die grossen Axen der zur Meridiancurve des Leiters confocalen Ellipse und Hyperbel an, die sich in dem betreffenden Punkte schneiden. Die Phasendifferenz, welche die magnetische Kraft in zwei auf derselben Hyperbel gelegenen Punkten (x) und (x_0) aufweist, wird bestimmt durch:

$$q(x) - q(x_0) = J\left(\log \frac{\bar{H}_n(x)}{\bar{H}_n(x_0)}\right). \tag{15}$$

Liegt der Punkt, der durch den Parameter (x) charakterisirt ist, in grosser Entfernung (x) vom Erreger, der Punkt (x_0)

Digitized by Google

aber auf seiner Oberfläche, so lässt sich diese Phasendifferenz mit Hülfe der Gleichungen [16], [16c] der erwähnten Arbeit ermitteln. Es ist

$$\frac{\bar{H}_n(x)}{p_n^2 E_n'(1)} = e^{p_n \cdot x}. \tag{15a}$$

Nehmen wir die Stabdicke als so gering an, dass die durch [17], [17a] definirten Grössen δ und δ/ε verschwindend klein sind, so ist an der Grenze des Stabes:

$$x_0 = 1 + \delta$$

$$\frac{\bar{H}_n(x_0)}{p_n^2 E_n'(1)} = e^{p_n} + \frac{\varkappa_n \cdot (-1)^n}{p_n \cdot e_n} \cdot e^{-p_n} \cdot B_n(1). \tag{15b}$$

In die rechte Seite führen wir die im Anfange von [§ 6] angegebenen Werthe der Constanten ein und erhalten, wenn Grössen der Ordnung ε beibehalten, solche der Ordnung ε^2 aber vernachlässigt werden:

$$\frac{\bar{H}_n(x_0)}{p_n^2 E_n'(1)} = (-i)^n \left(1 - i.\varepsilon.S_n(1)\right). \tag{15c}$$

Somit ergiebt Gleichung (15) den Werth:

$$\varphi(x) - \varphi(x_0) = -\frac{2\pi x}{\lambda} + \frac{\pi n}{2} + \varepsilon S_n(1) \tag{16}$$

für die Phasendifferenz zweier, demselben Hyperbelzweige angehörend Punkte, von denen der eine in grosser Entfernung (x) vom Mittelpunkte des Stabes, der andere auf seiner Oberfläche liegt. Denken wir uns etwa die beiden Punkte in der Aequatorebene ($y = 0$) gelegen, und die Welle zur Interferenz gebracht mit einer ebenen Welle von gleicher Periode und Fortschreitungsrichtung, so würde für jene die Phasendifferenz der beiden Punkte $(-2\pi x/\lambda)$ betragen. Somit hat die vom Erreger ausgesandte Welle in grosser Entfernung einen Phasenvorsprung von

$$s_n = \frac{\pi n}{2} + \varepsilon S_n(1) \tag{16}$$

vor einer mit gleicher Phase der magnetischen Kraft den Leiter passirenden ebenen Welle. Für $S_n(1)$ ist nach [24d] zu setzen:

$$S_n(1) = \frac{\pi}{2} - \left[\frac{1}{2\pi n} - \frac{2!}{(2\pi n)^3} + \frac{4!}{(2\pi n)^5} - \ldots\right].$$

Digitized by Google

Für die Grundschwingung nähert sich der Vorsprung s_1 mit abnehmender Stabdicke dem Werthe $\pi/2$, der auch beim Hertz'schen Bipol auftrat, für die Eigenschwingung n^{ter} Ordnung dem n-fachen Werthe. Der Gangunterschied jener beiden Wellen beträgt:

$$s_n \cdot \frac{\lambda_n}{2\pi} = \frac{n \cdot \lambda_n}{4} + \varepsilon \cdot S_n(1) \cdot \frac{\lambda_n}{2\pi}. \tag{17}$$

Er nähert sich mit abnehmender Stabdicke nach [23] für sämmtliche Eigenschwingungen demselben Werthe

$$s_n \cdot \frac{\lambda_n}{2\pi} = 1, \tag{17a}$$

d. h. der halben Stablänge. Wir können demnach, falls die Stabdicke ausserordentlich gering ist (ε gegen n verschwindet), das Ergebniss in den Satz zusammenfassen:

In grosser Entfernung vom Erreger verhalten sich sämmtliche Eigenschwingungen des stabförmigen Leiters so, als hätte die Phase der magnetischen Kraft in der Aequatorebene einen der halben Stablänge gleichen Weg mit unendlicher Geschwindigkeit zurückgelegt.

Berlin, Institut für theoretische Physik, Februar 1899.

(Eingegangen 24. Februar 1899.)

Digitized by Google

8. *Ueber die Wirkung elektrischer Schwingungen auf benetzte Contacte metallischer Leiter; von E. Aschkinass.*

Gelegentlich meiner letzten Untersuchungen über die Wirkungsweise des Cohärers[1]) beobachtete ich im August des vergangenen Jahres das Auftreten von Widerstandsvergrösserungen unter dem Einflusse elektrischer Schwingungen, wenn die empfindlichen Contactstellen mit Wasser oder verdünnten Säuren benetzt waren. Eine Mittheilung über diese Erscheinung sollte nach Ausführung eingehender Versuche, die für einen späteren Zeitpunkt in Aussicht genommen waren, erfolgen. Da jedoch das fragliche Phänomen nunmehr von Hrn. A. Neugschwender im letzten Hefte dieser Annalen beschrieben worden ist[2]), und ich selbst zur Zeit durch andere Arbeiten in Anspruch genommen bin, so möchte ich mir erlauben, die Mittheilung des genannten Verfassers gemäss meinen früheren Beobachtungen in einigen Punkten zu ergänzen.

Ich erhielt jene Widerstandsvergrösserungen zuerst bei Benutzung der l. c. beschriebenen Anordnung[3]) mit zwei auf der Theilmaschine befestigten ⎍-förmigen Kupferstücken, die den einen Zweig einer Wheatstone'schen Brückencombination bildeten. Die Enden dieser Drahtbügel tauchten bei den früher beschriebenen Versuchen in Methylalkohol, wobei das Verhalten derselben keinen Unterschied gegen dasjenige in freier Luft aufwies: bei passender Einstellung zeigte sich die gewöhnliche Cohärerwirkung. Wenn der Alkohol aber durch Wasser ersetzt wurde, so erhielt man zunächst einen guten Stromübergang, der solange unterbrochen wurde, als in der Nähe elektrische Funken zustande kamen. Der Abstand der Drahtspitzen war hier also der gleiche, bei dem in Luft und Alkohol Cohärerwirkung auftrat; doch blieb die Erschei-

1) E. Aschkinass, Wied. Ann. **66**. p. 284. 1898.
2) A. Neugschwender, Wied. Ann. **67**. p. 430. 1899.
3) E. Aschkinass, Wied. Ann. **66**. p. 294. 1898.

Digitized by Google

nung im Wasser auch bei etwas grösserem Abstande noch bestehen.

Bei diesen Versuchen tauchten die Contactstücke also vollständig in die Flüssigkeit ein. Das gleiche Verhalten trat auf, nachdem die gefüllte Schale entfernt war, solange die Drahtenden noch durch einen Flüssigkeitstropfen überbrückt waren. Im Gegensatz hierzu sagt Hr. Neugschwender, dass die Erscheinung nur dann zu beobachten sein soll, „wenn die Flüssigkeit so weit verdampft ist, dass mit freiem Auge nichts mehr von ihr zu sehen ist."

Der Versuch gelingt auch mit einem Cohärer der gewöhnlichen Form, aus Kupferspähnen in einem Glasrohr, wenn dieselben durch einige Tropfen Wasser angefeuchtet werden. Der normale Widerstand der Röhre ist also in diesem Falle klein, er wird gross, wenn in der Nähe Entladungen erfolgen, und nimmt nach Aufhören der letzteren spontan seinen niedrigen Werth wieder an. Durch starkes Schütteln des Rohres kann begreiflicherweise auch nach Benetzen der Spähne unter Umständen ein hoher Anfangswerth des Widerstandes resultiren; dieser Zustand ist aber sehr wenig stabil, denn nach wenigen Secunden setzt sich die Galvanometernadel von selbst in Bewegung und nähert sich langsam einer Ruhelage, die eine geringe Grösse des Widerstandes anzeigt. Die gewöhnliche Cohärererscheinung war infolgedessen mit nassen Spähnen im allgemeinen nicht zu erhalten.

Bei jeder der genannten Anordnungen zeigte sich in Bezug auf die Art und Weise der Rückkehr zum ursprünglichen Widerstande das folgende eigenthümliche Verhalten. War die elektrische Einwirkung nur von einigen wenigen Funken des Oscillators ausgegangen, so erfolgte augenblickliche Rückkehr nach Unterbrechung des erregenden Funkenstromes; hatte die Einwirkung des letzteren aber längere Zeit angedauert, so kehrte die Galvanometernadel erst nach einer gewissen Pause auf ihre Anfangsstellung zurück, und zwar war diese Verzögerung um so grösser, je längere Zeit die Entladungen stattgefunden hatten. Es wurde hierdurch der Eindruck erweckt, als ob eine Umwandlung der leitenden Substanz vor sich gegangen wäre, und nun erst allmählich die Rückbildung in den anfänglichen Zustand wieder erfolgte.

Digitized by Google

Sehr häufig zeigte sich fernerhin eine Art Ermüdung bei dem geschilderten Phänomen. Wurde der Versuch nämlich oft unmittelbar hintereinander wiederholt, so musste man allmählich immer stärkere Erregungen benutzen, um die Widerstandszunahme hervorzurufen. Für gewöhnlich befand sich die erregende Funkenstrecke in ca. $1\,^1/_2$ m Entfernung von dem empfindlichen Contact. Nachdem der Versuch mehrere Male wiederholt worden war, wurde nun aber ein Draht an eine der Polkugeln angelegt, dessen freies Ende bei weiteren Wiederholungen dem Contacte allmählich immer mehr genähert werden musste. Befand sich der Draht zuletzt nur in ganz geringer Entfernung von demselben, so sah man gleichzeitig — bei der Anordnung auf der Theilmaschine — mit blossem Auge an der Contactstelle Fünkchen übergehen.[1]) Schliesslich blieb die Wirkung gänzlich aus und stellte sich — mit der ursprünglichen Empfindlichkeit — erst wieder ein, nachdem man dem Apparat eine kräftige Erschütterung gegeben hatte.

Wurden bei Benutzung der Röhre mit Kupferspähnen die letzteren nur äusserst wenig angefeuchtet, so zeigten sich vielfach spontan grosse Unregelmässigkeiten beim Einsetzen der Funkenerregung. Es traten in regellosem Wechsel Vergrösserungen und Verminderungen des Widerstandes auf; bald blieben dieselben bestehen auch nach Unterbrechung des Funkenstromes, bald zeigten sie sich nur, so lange der Erreger in Thätigkeit blieb. Bisweilen bewirkte der erste Funken eine permanente Widerstandsverringerung, der zweite eine permanente Vergrösserung, der dritte wieder eine Verringerung, und so fort in alternirender Weise.

Von merklichem Einfluss ist die Stärke des zur Widerstandsmessung dienenden Hülfsstromes, der den empfindlichen Contact durchfliesst, bez. die an seinen Enden herrschende Potentialdifferenz. Die Erscheinung trat mit viel grösserer Exactheit ein, wenn der Strom verhältnissmässig intensiv war. Es ist übrigens zu bemerken, dass das Galvanometer bei den vorliegenden Versuchen auch eine beträchtliche Ablenkung zeigte, nachdem der den Messstrom liefernde Accumulator aus der Leitung ausgeschaltet war. Es erscheint demnach nicht aus-

1) Vgl. E. Aschkinass, l. c. p. 290.

Digitized by Google

geschlossen, dass die elektrolytische Polarisation bei der beschriebenen Erscheinung eine Rolle spielt. In welcher Beziehung dieselbe zur Cohärerwirkung steht, muss erst durch weitere Versuche festgestellt werden. Möglicherweise würde sich dann ein Fingerzeig ergeben für die richtige Erklärung des Cohärerphänomens. Am nächstliegendsten erscheint wohl der Vergleich mit dem Verhalten des Bleisuperoxydes[1]), bei welchem gleichfalls Vergrösserung des Widerstandes auftritt. Indessen zeigt sich hier keine spontane Rückkehr zum Anfangswerthe nach Unterbrechung der erregenden Funken. Es wäre denkbar, dass der Unterschied, den das oben besprochene Phänomen in dieser Hinsicht aufweist, durch die Eigenthümlichkeit des flüssigen Aggregatzustandes der die Contacte verbindenden Substanz bedingt sei.

Charlottenburg, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule, Februar 1899.

1) E. Branly, Lum. él. **40.** p. 511. 1891; E. Aschkinass, l. c. p. 287.

(Eingegangen 26. Februar 1899.)

Digitized by Google

9. *Aenderung der Emission und Absorption von Platinschwarz und Russ mit zunehmender Schichtdicke; von F. Kurlbaum.*

(Mittheilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Alle Strahlungsmessungen beruhen auf den absorbirenden Eigenschaften der dünnen Schicht, welche auf Bolometer oder Thermosäule aufgetragen wird. Diese Schicht soll daher möglichst schwarz sein, für relative Messungen würde es schon genügen, wenn sie alle Wellenlängen gleichmässig absorbirte. Eine solche Schicht giebt es jedoch nicht, und es ist wichtig, die selectiven Eigenschaften zu kennen, da sie eine ungewöhnlich grosse Fehlerquelle bilden können.

Der einfachste Weg, das Absorptionsvermögen zu bestimmen, ist der, das Emissionsvermögen mit dem des idealen schwarzen Körpers zu vergleichen, wodurch das Absorptionsvermögen nach der Kirchhoff'schen Beziehung $E/A = e$ bei einer bestimmten Temperatur bekannt ist.[1]) Der schwierigere Weg ist der, die Absorption durch die Reflexion $R = 1 - A$ bei einer genügend dicken Schicht zu bestimmen, denn die Reflexion ist sehr gering und ausserdem diffus, sodass stets nur ein kleiner, einen gewissen Raumwinkel füllender Bruchtheil gemessen werden kann.[2]) Alle früheren Beobachter haben nur die maximale Emission gemessen oder im allgemeinen angegeben, dass die Emission zunächst mit der Schichtdicke zunimmt und nach Ueberschreiten einer gewissen Grenze wegen des schlechten Wärmeleitvermögens wieder abnimmt. Gegenstand dieser Untersuchung ist, die Abhängigkeit der Absorption von der Schichtdicke zu bestimmen. Es wird sich zeigen, dass sehr dünne Schichten, die optisch dem schwarzen Körper schon bis auf wenige Procent nahe kommen,

1) C r o v a et Compan. Sur le pouvoir absorbant du noir de fumée pour la chaleur rayonnante. Compt. rend. **126**. p. 707—710. 1898.

2) Knut Ångström, Absorptionsvermögen geschwärzter Körper. Verhandl. der Akad. d. Wiss. zu Stockholm **5**. p. 283—295. 1898.

Digitized by Google

thermisch noch nicht die Hälfte des Absorptionsvermögens des schwarzen Körpers besitzen.

Die Untersuchungsmethode besteht darin, die Emission der verschieden dicken Schichten mit der Emission des schwarzen Körpers bei möglichst derselben Temperatur, bei ungefähr 100° zu vergleichen. Als Maass für die Dicke der Schicht wurde die Masse pro Quadratdecimeter gewählt.

Die Apparate.

Die Apparate sind im wesentlichen den bei einer früheren Arbeit benutzten ähnlich.[1]) Der schwarze Körper besteht aus einem innen geschwärzten Messingblech-Cylinder *C* (vgl. Fig. 1)

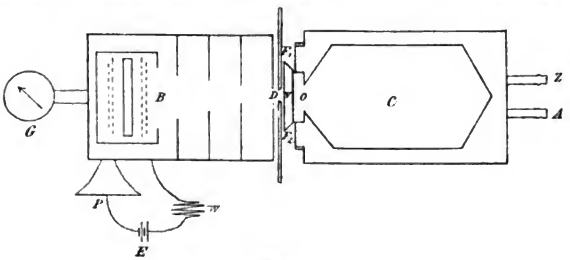


Fig. 1.

von 16 cm Länge und 12 cm Durchmesser. Boden und Deckel werden durch den Mantel eines stumpfen Kegels gebildet, am den Deckel ist eine Oeffnung *O* von 2 cm Durchmesser zum Austreten der Strahlung. Dieser Cylinder befindet sich in einem rechteckigen Messingkasten von den Dimensionen $14 \times 14 \times 20$ cm, *Z* und *A* sind Zu- und Abflussröhren für den Wasserdampf, welcher den schwarzen Körper umspült. In gleicher Höhe mit *O* sind an dem Kasten bei F_1 und F_2 zwei kurze Cylinderrohre mit äusserem Gewinde angelöthet, auf diese werden mit Hülfe eines Metallringes Platinbleche dampfdicht aufgeschraubt, welche Träger der zu untersuchenden Schicht sind und eine frei strahlende Kreisfläche von 4 cm Durchmesser besitzen. Der Kasten ist bis auf die strahlenden Flächen mit Filz umkleidet.

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. **65**. p. 746. 1898.

Digitized by Google

Zwischen der Oeffnung O und dem Bolometer B ist ein Diaphragma D von 1 cm Durchmesser eingeschaltet, welches nur Strahlen aus dem Innern des schwarzen Körpers zum Bolometer gelangen lässt. Bei einer Horizontalverschiebung des Kastens strahlen die zu untersuchenden Schichten zum Bolometer. Der innen mit Wasser von Zimmertemperatur gespülte Fallverschluss V befindet sich zwischen Diaphragma und Siedegefäss. Das Bolometer hat die übliche Anordnung mit vier Bolometerzweigen, von denen zwei gleichzeitig bestrahlt werden, die letzte Abgleichung der Zweige erfolgt auf der Brücke P. Das du Bois und Rubens'sche Galvanometer G besitzt mit dem mittleren System, auf 6 Secunden halbe Schwingungsdauer astasirt, eine für diese Zwecke mehr als ausreichende Empfindlichkeit.

Versuche mit Platinschwarz.

Das Platinschwarz wurde nach dem Recept[1]) 1 Theil Platinchlorid +30 Theile Wasser +0,008 Theile Bleiacetat bei 0,03 Amp. cm² Stromdichte und 4 Volt Spannung hergestellt, und nur die Zeit der Elektrolyse variirt. Die Stromdichte lässt sich nicht genau einhalten, weil während der ersten Viertelminute die Stromstärke rapide sinkt und nach der ersten Minute langsam steigt.

Das elektrolytische Gefäss bestand aus einem horizontalen Glascylinder von 25 mm Länge und 38 mm innerem Durchmesser. Die beiden Böden des Cylinders wurden durch die wasserdicht angedrückten Platinelektroden gebildet, die Flüssigkeit trat durch ein an der Cylinderwand angeschmolzenes Rohr ein, durch welches auch die entwickelten geringen Gasmengen ausströmen konnten.

Die Strahlung einer geschwärzten Fläche liess sich direct mit der des schwarzen Körpers vergleichen, indem für die schwächere Strahlung soviel Ballast aus dem Stromkreis herausgenommen wurde, dass beide Strahlungen nahezu gleiche Aus-

1) F. Kurlbaum, Sitzungsber. der Physikal. Ges. zu Berlin. p. 11. 14. Juni 1895.

Digitized by Google

schläge hervorriefen. In nachstehender Versuchsreihe bedeuten W_1 und W_2 den Gesammtwiderstand des Stromkreises, in

Ausschlag in cm bei Strahlung			
	der geschwärzten Fläche $W_1 = 197{,}2$ Ohm		des schwarzen Körpers $W_2 = 317{,}2$ Ohm
1.	16,46	3.	15.98
2.	16,51	4.	16,03
6.	16,45	5.	16,03
7.	16,49		
Mittel	$A_1 = 16{,}48$		$A_2 = 16{,}01$

welchem der Widerstand des Bolometers nebst allen Zuleitungen als 17,2 Ohm bei 17° enthalten ist. Das Product aus Ausschlag und Widerstand ist ein genaues relatives Maass für die Strahlung, und $(A_1 W_1 / A_2 W_2)$ 100 giebt die gesuchte Strahlung der Schicht, bezogen auf die des schwarzen Körpers gleich 100.

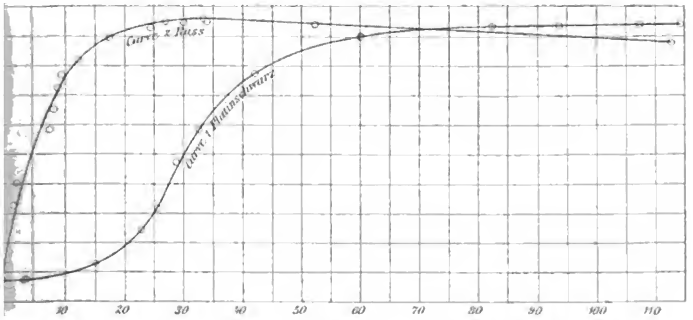


Fig. 2.

Nur für ganz schwache Strahlungen, z. B. für die des blanken Platinblechs, auf welchem die schwarze Schicht aufgetragen wird, ist es nicht mehr günstig den Widerstand bis zur Ausschlagsgleichheit zu verkleinern, weil sonst die Stromstärke in den Bolometerzweigen so gross wird, dass die Temperaturerhöhung des Bolometers nicht mehr proportional der zugeführten Wärme ist. In diesem Fall sind die Strah-

Digitized by Google

lungen durch verschieden grosse ausgemessene Diaphragmen verglichen oder durch Ausschläge, deren Proportionalität geprüft war.

Tabelle 1 giebt die Strahlung s von Platinschwarz in Schichten verschiedener Dicke $d = mg/dm^2$. In Curve 1 (vgl. Fig. 2) ist horizontal die Schichtdicke, vertical die Strahlung s aufgetragen.

Tabelle 1.

Platinschwarz.

$\frac{mg}{dm^2}$	s	$\frac{mg}{dm^2}$	s	$\frac{mg}{dm^2}$	s
0	6,4	28,6	46,5	94,2	94,2
3,7	7,8	32,7	58,5	107,2	94,9
15,0	12,9	41,2	72,9	114,0	95,3
22,4	23,4	59,9	89,3	189,7	96,8
25,7	31,1	82,7	93,5	318,5	96,7

Versuche mit Russ.

Den Russ lieferte ein Petroleumflämmchen, dessen Cylinder durch ein Blech mit kleiner Oeffnung bedeckt wurde, aus der ein feiner Russstrahl austrat. Tabelle 2 giebt die Strahlung s

Tabelle 2.

Russ.

$\frac{mg}{dm^2}$	s	$\frac{mg}{dm^2}$	s	$\frac{mg}{dm^2}$	s
2,2	33,0	9,7	77,6	30,0	94,2
2,5	40,7	12,6	82,5	33,2	94,5
7,9	58,0	17,3	89,8	33,9	94,0
7,9	64,0	24,2	93,1	52,7	93,1
9,0	72,9	26,7	94,9	112,8	88,2

bei verschiedener Dicke mg/dm^2, die Resultate sind in Curve 2 (vgl. Fig. 2) eingetragen. Die Werthe auf dem ersten Anstieg der Curve sind sehr ungenau, weil die Wägungsfehler sich hier sehr bemerklich machen, und weil eine sehr dünne Schicht sich nicht gleichmässig herstellen lässt. Auf einer blanken Fläche haftet der Russ zunächst schlecht, wo er aber gehaftet

Digitized by Google

hat, schlägt er sich mit Vorliebe nieder, sodass einzelne Stellen röthlich sind, während andere schon schwärzlich oder noch blank sind. In der Nähe des Maximums verläuft die Curve gleichmässig und fällt bei weiterer Verdickung der Schicht, weil die Temperatur der äussersten Schicht sinkt, sodass also auch das Maximum zu niedrig erscheinen muss.

Mit Hülfe des Stefan-Boltzmann'schen Gesetzes lässt sich die Temperaturdifferenz für eine gewisse Schichtdicke ungefähr berechnen, wenn man einige später zu erörternde Umstände vernachlässigt, die das Resultat nur wenig beeinflussen.[1])

Ist T_1 die Zimmertemperatur, T_m die Temperatur der maximal strahlenden Schicht in dem strahlenden Theil und m die zugehörige Strahlung, T_n ebenso die Temperatur einer dickeren Schicht und n die zugehörige Strahlung, so ist:

$$\frac{T_m^4 - T_1^4}{T_n^4 - T_1^4} = \frac{m}{n}.$$

Für $T_1 = 290^0$ abs. $T_m = 373^0$ abs. $m = 94{,}9$ $n = 88{,}2$ vgl. p. 850 Tabelle 2) ergiebt sich $T_n = 368{,}8^0$ also um $4{,}2^0$ niedriger als T_m bei einer Dickendifferenz $112{,}8—26{,}7 = 86{,}1$ mg/dm^2. Mit Hülfe dieses Temperaturgefälles lässt sich die Temperaturdifferenz zwischen dem Siedegefäss und der Oberfläche der maximal strahlenden Schicht gleich $1{,}3^0$ berechnen. Dementsprechend wird die maximale Strahlung selbst durch den Versuch um etwa $1^1/_2$ Proc. zu klein gefunden.

Während obige Russcurve in der Nähe des Maximums gleichmässig verläuft, habe ich mit Russ, der nach dem Vorgange von Crova und Compan[2]) in Alkohol gebadet wurde, unregelmässige Resultate erhalten. Der Russ sintert hierbei auf ein viel kleineres Volumen zusammen, in dünnen Schichten verliert er das röthliche Aussehen und wird hellgrau. Wie genaue Wägungen ergaben, findet ein Gewichtsverlust von mehr als 1 Proc. nicht statt. Die Emission dünner Schichten wird durch das Baden erhöht und zwar häufig um viel mehr als durch besseres Wärmeleitvermögen hervorgerufen sein könnte. Im Maximum ist die Emission für lange Wellen nicht grösser, dagegen wird die Absorption für kurze Wellenlängen

1) Der Gegenstand ist genauer in einer demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung erörtert.

2) Crova u. Compan, l. c.

Digitized by Google

entschieden kleiner, da der Russ auch in dickeren Schichten noch deutlich grau erscheint.

Fehlerquellen.

Die Fehler, welche durch die Ungenauigkeit der bolometrischen Messung hervorgerufen werden, sind ungefähr $^1/_4$ Proc. der Strahlung des schwarzen Körpers, die Unregelmässigkeiten, welche bei Reproduction der strahlenden Schicht auftreten, betragen in der Nähe des Maximums weniger als 1 Proc., sind aber für dünne Schichten, namentlich bei Russ, viel grösser.

K. Ångström[1]) hebt hervor, dass die Temperatur einer strahlenden Oberfläche nie genau bekannt sei. Allerdings ist bei Russ im Maximum der Emission die Temperatur der äussersten Schicht um ungefähr 1,3° niedriger als die der tiefsten Schicht, bei Platinschwarz ist eine Temperaturdifferenz innerhalb praktischer Grenzen nicht nachweisbar, wie die beiden letzten in die Platincurve nicht mehr eingetragenen Punkte zeigen.

Während die Strahlung des schwarzen Körpers leicht einwandsfrei zu messen ist, tritt bei Messung der geringen Strahlung gut reflectirender Flächen eine Fehlerquelle auf, die besonders zu fürchten und deshalb genau zu erörtern ist. Für jede Messung ist ein Diaphragma, durch welches die Strahlung zum Bolometer gelangt, erforderlich.

Macht man die der Strahlungsquelle zugewandte Diaphragmenseite schwarz, so ist sie mit einem schlechten Wärmeleiter belegt, denn schwarze Stoffe sind gewöhnlich schlechte Leiter. Glas, Holz, Papier, Leder, Wolle, Leinen, Seide, Kautschuk, Asbest etc. strahlen alle ungefähr 90 Proc. vom schwarzen Körper aus. Steht also einer polirten Metallfläche ein schlechter Wärmeleiter gegenüber, so steht ihr ein 15- bis 30 mal so gut strahlender Körper gegenüber, dessen Strahlung das zu untersuchende Metall fast vollkommen zum Bolometer reflectirt. Es kann also schon eine ganz geringe Temperaturerhöhung des schlechten Wärmeleiters einen erheblichen Fehler hervorrufen. Eine solche Temperaturerhöhung ist aber leicht mög-

1) K. Ångström, l. c.

Digitized by Google

lich, weil eine heisse Strahlungsquelle in der Nähe steht. Ueber die Grösse der Fehlerquelle kann man sich ein Urtheil verschaffen, indem man die Zeit der Bestrahlung, d. h. bei einem schnell folgenden Bolometer die Schwingungsdauer der Galvanometernadel ändert.

Selbst das Reflexionsvermögen eines nicht genügend geschwärzten Diaphragmas ist zu fürchten, da durch erste Reflexion am Diaphragma und zweite Reflexion am strahlenden Metall Flächentheile des Metalles zum Bolometer strahlen, die abgeblendet sein sollten. Die mögliche Grösse dieses zweiten Fehlers zeigt sich, wenn man das Diaphragma absichtlich spiegelnd macht.

Ein weiteres Kriterium für beide Fehler besteht darin, dass die falschen Strahlungen und Reflexionen hauptsächlich zu den Randtheilen des Bolometers gelangen, blendet man daher die Randtheile ab, so muss ein etwaiger Fehler hervortreten.

Hr. Wiedeburg[1]) erörtert bei der Messung des Emissionsvermögens polirter Metalle diese Fehlerquelle nicht, während sie die übrigen von ihm erwähnten Fehlerquellen um vieles übertrifft. Bei seinen Versuchen stand das mit Asbestpappe belegte Diaphragma nur 2,3 cm vom Siedegefäss entfernt, während der $1\,^3/_4$ Minuten dauernden Bestrahlung der Thermosäule wurde also die Asbestpappe durch heisse Luft und Strahlung erwärmt und strahlte selbst durch Reflexion an dem zu untersuchenden Metall zur Thermosäule. Nach rohen Versuchen nimmt eine Asbestpappe, welche auf einem mit Wasser von Zimmertemperatur gespülten Blechkasten aufliegt, unter obigen Bedingungen eine ungefähr 3° höhere Temperatur an und strahlt schon bei dieser geringen Temperaturerhöhung ungefähr halb so viel aus, wie polirtes Silber bei 100°. Wieviel von dieser unbeabsichtigten Strahlung zur Thermosäule gelangt, hängt von den Dimensionen der Thermosäule und deren Abstand vom Diaphragma ab. Da hierdurch zu jeder Emission ein annähernd constantes Stück hinzukommt, so wird nur das Verhältniss der Emission der verschiedenen Metalle berührt, nicht aber die Reihenfolge der Metalle nach

1) O. Wiedeburg, Wied. Ann. **66**. p. 92—110. 1898.

Digitized by Google

der Grösse der Emission, und auf diese Reihenfolge kam es Hrn. Wiedeburg allerdings im wesentlichen an.

Für Messungen der Emission reflectirender Flächen ist es unbedingt erforderlich, ein möglichst schwarzes und doch die Wärme nicht zu schlecht leitendes Diaphragma zu benutzen, also etwa ein starkes Metallblech, welches mit Platinschwarz genügend dick überzogen ist. Bei kurzer Bestrahlungszeit braucht man nur den Fallverschluss, nicht aber das Diaphragma mit Wasser zu spülen.

Verschiedene Typen geschwärzter Flächen.

Der Anstieg der Curven von Platinschwarz und Russ ist sehr verschieden. Für Russ ist folgende Vorstellung zulässig. Es sei eine dicke strahlende Schicht in sehr dünne, parallele, hintereinander liegende Schichten von der Dicke dx zerlegt. Jede Schicht strahle mit dem Emissionsvermögen εdx, hiervon tritt nur $\varepsilon dx e^{-ax}$ aus, wenn $a dx$ das Absorptionsvermögen einer Schicht bedeutet. Also ist die Summe der austretenden Strahlungen gleich

$$\varepsilon \int_0^\infty e^{-ax} dx = -\frac{\varepsilon}{a}\left[e^{-ax}\right]_0^\infty = \frac{\varepsilon}{a},$$

was gleich dem Kirchhoff'schen e, gleich der Strahlung des schwarzen Körpers ist, da man den Kirchhoff'schen Satz auf durchlässige Schichten anwenden darf, und was für Russ experimentell angenähert gleich e gefunden ist.

Es könnte auffallen, dass der Werth des Integrales unabhängig von irgend einer Voraussetzung über das Emissions- und Absorptionsvermögen stets gleich e wird. Dies hat seinen Grund darin, dass bei der Betrachtung durch die Vernachlässigung des Reflexionsvermögens der Körper als schwarzer definirt ist. In genügend dicker Schicht wird also jeder Körper schwarz, wenn ihm sein Reflexionsvermögen auf irgend eine Weise genommen werden kann. Man kann also den Unterschied zwischen einem schwarzen und einem nicht schwarzen Körper so auffassen, dass der nicht schwarze Körper seine Emission zum Theil in sein Inneres zurückreflectirt, der schwarze dagegen nicht.

Digitized by Google

Fasst man jede Ordinate der Russcurve, entsprechend obigem Integral, als Summe der Strahlung der einzelnen Schichten bei wachsender Schichtenzahl auf, so zeigen sich keine Abweichungen, die grösser als die Beobachtungsfehler sind, und es kann das Absorptions- und Emissionsvermögen einer sehr dünnen Schicht berechnet werden. Da die Strahlung der Russschicht an der sie tragenden Platinfläche gespiegelt wird, so ist in der genähert richtigen Annahme, dass diese Spiegelung vollständig sei, die Strahlung gleich der einer doppelt so dicken Schicht. Wenn man die Eigenstrahlung des Platinbleches, sowie die Temperaturdifferenz in den verschiedenen Russschichten vernachlässigt, so berechnet sich nach Formel p. 854 aus zwei bestimmten günstig gelegenen Curvenpunkten, nämlich 12,6 mg/dm² und 82,5 Strahlung, und 25,1 mg/dm² und 93,7 Strahlung, $\alpha = 0{,}0079$ für die Dicke 0,1 mg/dm², auf den schwarzen Körper gleich 100 bezogen wird $\varepsilon = 0{,}75$.

Im Gegensatz zur Russcurve entspricht der schwache Anstieg der Curve für Platinschwarz obigem Integral durchaus nicht, und es fragt sich, welche Gründe sich hierfür anführen lassen. Nach Christiansen[1]) werden alle durchsichtigen Körper in feinster Vertheilung weiss, alle undurchsichtigen schwarz. Es scheint nun, als gäbe es zwei verschiedene Entstehungsarten der Schwärze. Unter Beibehaltung seines starken Reflexionsvermögens kann Platin schwarz werden, indem es in feinster Vertheilung eine Structur annimmt, welche einer grossen Anzahl abgeschlossener Hohlräume mit kleinen Oeffnungen entspricht. Dies führt allerdings zu künstlichen Vorstellungen, man könnte z. B. schematisch annehmen, dass die Partikelchen eine grosse Anzahl paralleler cylindrischer Röhren bilden, in welche man hineinsieht. Verschwindet die Wanddicke gegen den Radius, und der Radius gegen die Länge der Röhren, so muss der Körper auch unter Beibehaltung der Reflexion schwarz werden. Ebenso ist ein Bündel von Nähnadeln, deren Spitzen alle in einer Ebene liegen, von der Spitzenseite aus gesehen, ein schwarzer Körper, trotzdem der blanke Stahl gut reflectirt.

Mikroskopisch ist von einem derartigen Aufbau nichts zu entdecken, Platinschwarz besteht aus sehr feinen schwarzen

1) Christiansen, Wied. Ann. **23.** p. 298. 1884.

Digitized by Google

Klümpchen, deren Dicke mit der Zeit der Elektrolyse zunimmt. Die feinere Structur der Klümpchen selbst ist nicht weiter erkennbar.

Es ist aber auch die Auffassung möglich, dass die feinen Partikel von Platinschwarz überhaupt nicht reflectiren. Zur Reflexion einer Welle ist eine gewisse Schichtdicke des Metalles erforderlich, und da man Platinschwarz so auffassen kann, wie J. Stark[1]) Russ aufgefasst hat, nämlich als Luft, die durch räumlich ungefähr 2 Proc. eines Fremdkörpers verunreinigt ist, so dient Platinschwarz wohl zur Schwächung, d. h. zur Absorption der Welle, aber die Welle schreitet in Luft weiter fort, bis sie durch vielfache Schwächung vernichtet ist.

Den zuerst schwachen Anstieg der Platincurve dadurch zu erklären, dass nicht eine einzige Wellenlänge, sondern ein Wellenlängengemisch und verschiedene Absorptionscoefficienten vorhanden sind, ist nicht möglich, da bei Wellenlängengemischen der Absorptionscoefficient in den ersten Schichten grösser erscheint als in den späteren Schichten. Es müsste also auch das Emissionsvermögen der ersten Schicht relativ grösser werden und daher die Curve steiler ansteigen.

Es ist auch möglich, dass während der ersten Zeit der Elektrolyse das Platinschwarz sich nicht in einer gleichmässigen Schicht auf das blanke Metall niederschlägt, sondern in fein vertheilten Pünktchen, die zwischen sich eine relativ grosse Fläche frei lassen. Es würde dann nicht eine Schicht Platinschwarz, sondern blankes Metall mit wenigen isolirten schwarzen Punkten strahlen. Diese feinen Punkte werden wahrscheinlich im weiteren Verlauf der Elektrolyse bevorzugt mit Schwarz umkleidet, sodass sie allmählich das blanke Metall bedecken. Vielleicht tritt auch bei längerer Elektrolyse innerhalb der Pünktchen eine Structuränderung ein, die das Emissionsvermögen beeinflusst. Etwas Entscheidendes über alle diese Vorgänge wird sich erst nach Untersuchung verschiedener Metalle in Mohrform sagen lassen, namentlich unter Berücksichtigung der Emission unter verschiedenen Winkeln und der Reflexion bei streifender Incidenz. Leider ist die Anzahl der verwend-

1) J. Stark, Wied. Ann. **62.** p. 353—367. 1897.

Digitized by Google

baren Metalle klein, bei Palladium ist der Anstieg der Curve nach Vorversuchen ähnlich wie bei Platin.

Welche Bedeutung dem Umstande zukommt, dass zur Schwärzung durch Platin ungefähr eine 3,5 mal so grosse Masse nöthig ist als bei Russ, und ob hierin eine Beziehung zu irgend einer anderen Eigenschaft der Stoffe liegt, wird sich auch erst mit Hülfe weiterer Versuche entscheiden lassen.

Schluss.

Wie experimentell gezeigt ist, kommen Platinschwarz und Russ dem schwarzen Körper sehr nahe, wenigstens in dem Gebiet langer Wellen, welche ein schwarzer Körper von 100° zu einem solchen von Zimmertemperatur aussendet. Das Intensitätsmaximum des Normalspectrums liegt für diese Temperatur ungefähr bei 8 μ. Für kürzere Wellen nimmt das Absorptionsvermögen noch zu, da schon eine dünnere Schicht schwarz ist, z. B. beträgt die Strahlung einer optisch gerade schwarz erscheinenden Fläche bei 100° nur 40 Proc. von der Gesammtstrahlung des schwarzen Körpers.

Man kann also behaupten, dass Platinschwarz und Russ, so weit sie noch in höheren Temperaturen existiren können, in genügend dicker Schicht das Stefan-Boltzmann'sche Gesetz erfüllen müssen, und dass eine erhebliche Abweichung hiervon nur durch eine zu dünne strahlende Schicht oder ein zu dünn belegtes Bolometer gefunden werden kann.

Es ist zwar lange bekannt, dass Platinschwarz und namentlich Russ für lange Wellen durchlässig sind, doch dürfte die Grösse der Fehlerquelle oft unterschätzt sein. Die Intensitätsverhältnisse in verschiedenen Spectralgebieten können nach obigem durch ein scheinbar schwarzes Bolometer um 60 Proc. falsch wiedergegeben werden. Es würde daher zweckmässig sein, die Dicke der Schicht auf den Bolometern absichtlich innerhalb weiter Grenzen zu variiren, um die Grösse der Absorption in verschiedenen Spectralgebieten kennen zu lernen. Dieser Weg ist auch ganz einwandsfrei, während die hier benutzte Methode auf der Annahme beruht, dass die Absorption sich in dem Intervall von Zimmertemperatur bis zu 100° nicht merklich ändert, sodass die Voraussetzung des Kirchhoff'schen Gesetzes $(A/E)=e$ erfüllt ist, indem Emission

Digitized by Google

und Absorption sich auf gleich zusammengesetzte Strahlungen beziehen.

Für Wellenlängen bis zu 8 μ aufwärts ist es immer genügend, nach dem (p. 848) erwähnten Recept ungefähr 3 Min. Platinschwarz niederzuschlagen, da die dann noch vorhandene geringe Abweichung vom schwarzen Körper nur der diffusen Reflexion zuzuschreiben ist. K. Ångström[1]) findet, dass man die diffuse Reflexion durch eine darauf zu legende dünne Schicht Russ noch verringern kann.

In Gebieten wesentlich grösserer Wellenlänge ist Platinschwarz nach Versuchen von Rubens und Nichols[2]) viel durchlässiger und Russ noch in höherem Grade, sodass hier ein geeignetes Absorptionsmittel fehlt.

Für alle Untersuchungen dürfte Platinschwarz besser sein als Russ, nicht bloss wegen seines etwas besseren Absorptionsvermögens und der grösseren Wärmeleitfähigkeit, sondern vor allem, weil eine gleichmässigere Schicht hergestellt und der Grad der Absorption durch die Daten der Elektrolyse definirt werden kann. Selbst wenn man ein möglichst schnell folgendes Bolometer braucht, ist Platinschwarz vortheilhafter als Russ, da das Gewicht einer angenähert schwarzen Schicht, multiplicirt mit der specifischen Wärme, für Platin einen kleineren Werth als für Kohlenstoff ergiebt.

1) K. Ångström, l. c.
2) Rubens u. Nichols, Wied. Ann. **60.** p. 418. 1897.

(Eingegangen 5. März 1899.)

Digitized by Google

10. *Ueber die Dampfdrucke verdünnter wässeriger Lösungen bei 0° C.; von C. Dieterici.*

Schon früher[1]) habe ich Beobachtungen über die Dampfdruckverminderungen, welche verdünnte wässerige Lösungen bei 0° gegen reines Wasser gleicher Temperatur zeigen, veröffentlicht. Unter „verdünnten" nicht „sehr verdünnten" Lösungen verstand ich solche, deren Concentration in der von Raoult eingeführten Zählung zwischen derjenigen der Normallösung und der Zehntel-Normallösung lag. Die Sicherheit der Beobachtungen des Dampfdruckes war eine geringe, sie war im wesentlichen bestimmt durch die Sicherheit, mit welcher man zwei Gefässe, deren eines reines Wasser, das andere eine Lösung enthielt auf genau gleiche Temperatur bringen kann. Eine Temperaturdifferenz von 2,5 Tausendstel-Grad bringt schon eine Differenz des Dampfdruckes von 0,001 mm Hg hervor und da die Dampfdruckverminderung der Zehntel-Normallösung eines Nichtelektrolyten überhaupt nur etwa 0,008 mm Hg beträgt, so waren die durch die Temperaturunsicherheit bedingten Fehler zu gross, um eine zahlenmässige Berechnung anzuschliessen. Ich beschränkte mich daher darauf, zwei allgemeinere qualitative Schlüsse aus den Beobachtungen zu ziehen, nämlich erstens, dass bei Lösungen von Elektrolyten noch nicht in diesem Concentrationsintervall eine mit zunehmender Verdünnung zunehmende moleculare Dampfdruckverminderung beobachtbar ist, und zweitens, dass bei Lösungen von Nichtelektrolyten in Wasser noch nicht das von Raoult aufgestellte Gesetz, wonach die Dampfdruckverminderung unabhängig von der Natur des gelösten Körpers ist und nur abhängt von der Zahl der gelösten Molecüle, strenge Gültigkeit hat. Damit ist natürlich nicht gesagt, dass beide Erscheinungen bei noch grösseren Verdünnungen rein zu Tage treten können.

1) C. Dieterici, Wied. Ann. **62.** p. 616—643. 1897.

Digitized by Google

Bald nach dem Erscheinen meiner Arbeit hat Hr. Abegg[1]) meine Beobachtungen einer Kritik unterzogen. Zwar hat Hr. Abegg, wie er schreibt, die grosse Vorsicht bemerkt, mit welcher ich meine Beobachtungen verwerthet habe, indessen hielt er es doch für angebracht, sie zahlenmässig mit den Beobachtungen über die Gefrierpunktsdepressionen zu vergleichen. Er hat dabei meinen Beobachtungen zuviel zugemuthet, denn es ist selbstverständlich, dass bei einer zahlenmässigen Vergleichung, abgesehen von den relativen Fehlern, auch sämmtliche constanten Fehler der Aichung in Betracht kommen. Wegen der daraus entspringenden Unsicherheit hatte ich ausdrücklich einen zahlenmässigen Vergleich für unzulässig erklärt und nur qualitative Schlüsse gezogen.

Da indessen die Berechnung des Hrn. Abegg die Vermuthung nahe legt, die er auch ausspricht, dass ein Fehler in der Methode vorliegen müsse, so habe ich mich veranlasst gesehen, die Versuche wieder aufzunehmen, weniger in der Hoffnung zu exacteren Beobachtungen zu gelangen, als vielmehr von der Ueberzeugung geleitet, dass zur Erforschung eines neuen Gebietes jeder experimentelle Weg verfolgt werden muss und klar gestellt werden muss, wie weit er begangen werden kann.

Das Resultat der Beobachtungen ist: dass ein methodischer Fehler in meinen früheren Beobachtungen nicht enthalten ist, dass wohl einzelne jener Beobachtungen durch die von Warburg und Imohri[2]) studirte Adsorption des Wasserdampfes an den Glaswandungen entstellt sein können, dass aber weder dieser Einfluss, welcher an einzelnen Tagen möglich war, noch auch die unvermeidlichen constanten Aichungsfehler meine Beobachtungen so weit beeinflusst haben, dass die beiden aus ihnen gezogenen allgemeinen Schlüsse hinfällig würden.

Ich beziehe mich im Folgenden auf die früher gegebene Beschreibung des Apparates und führe nur die Aenderungen an, welche bei dem zu den mitzutheilenden Versuchen verwendeten neuen Apparat vorgenommen wurden. Das Princip des Apparates besteht darin, dass aus drei kleinen Reser-

1) R. Abegg, Wied. Ann. **64.** p. 500—505. 1898.
2) E. Warburg u. T. Imohri, Wied. Ann. **27.** p. 481—507. 1886.

Digitized by Google

voiren, welche mit Wasser bez. wässerigen Lösungen beschickt waren und in einem Bade constanter Temperatur von 0° C. sich befanden durch eine passend gestaltete und mit Abschlüssen versehenen Glasrohrleitung der Dampf des Wassers bez. einer der Lösungen zu einem Innen- und einem Aussenraume geleitet werden konnte. Beide Räume waren getrennt durch eine elastische Membran, welche entsprechend der Druckdifferenz sich deformirte. Die Ausbauchung der Membran wurde mit Spiegel und Scala beobachtet.

Da es möglich war, dass durch die verhältnissmässig langen Glasrohrleitungen das Druckgleichgewicht in endlicher Zeit nicht vollkommen erreicht war, so legte ich beim Herstellen des neuen Apparates Gewicht darauf, alle Apparatentheile möglichst kurz aneinander zu schmelzen. Beim älteren Apparate hatte der Innen- und der Aussenraum gleiches Volumen jeder etwa 2 *l*; da es möglich war, dass Spuren von Luft, welche noch im Apparate vorhanden waren oder sich aus den Lösungen entwickelten, die Messungen beeinflusst haben konnten, so wurden beim neuen Apparat beide Räume möglichst ungleich hergestellt, der Innenraum vom Volumen von etwa 200 cbcm, der Aussenraum vom Volumen von etwa 2,0 *l*. Wenn wirklich während der Versuchsdauer Luft sich aus den Lösungen entwickelte, so musste dieselbe in dem zehnmal so kleinen Innenraum einen viel grösseren Partialdruck ausmachen, als in dem zehnmal so grossen Aussenraum. Das Vorhandensein einer solchen Fehlerquelle hat sich nicht nachweisen lassen.

Die früheren empfindlichen Druckmesser waren aus dünnen Glasmembranen von der Dicke der mikroskopischen Deckgläser hergestellt, sie waren sehr schwierig zu behandeln und infolge der Art des Aufkittens nur nach einer Seite Ausschlag gebend benutzbar. Bei dem neuen Druckmesser wollte ich den Vortheil nicht entbehren, die Membran nach beiden Seiten Ausschlag gebend benutzen zu können. Nach vergeblichen Versuchen Bourdon'sche Spiralen nach dem Vorgange von F. Kohlrausch[1]) anzuwenden, wählte ich eine dreifache Aneroid-Barometerbüchse, wie sie in den Barographen Verwendung findet. Es war einigermassen schwierig, dieselbe zum

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **150**. p. 423—425. 1873.

Digitized by Google

sicheren Functioniren zu bringen. Um ihr eine constante Nulllage zu geben, musste sie dauernd gespannt gehalten werden und doch durfte die künstliche Spannung bei den vorkommenden Ausbauchungen sich nicht merklich ändern, weil sonst die Proportionalität zwischen Ausschlag und Ueberdruck verloren ging. Die schliesslich alle Bedingungen für nicht zu grosse Druckdifferenzen erfüllende Construction war die, dass eine auf eine Cylinderfläche gewickelte Spirale aus kräftigem Stahldraht mit dem einen Ende in der Mitte der obersten Barometermembran angelöthet, mit dem anderen Ende an einem Bügel befestigt war. Die Spannung welche die Spirale, ausübte, war gleich derjenigen von 1 Kilo Gewicht, die Spirale selbst war dabei um etwa 2 cm aus ihrer natürlichen Lage ausgezogen. Da die vorkommenden Ausbauchungen der Membran nur einige hundertstel Millimeter betrugen, so wurde durch diese geringe Verschiebung die Spannung der Spirale nicht merklich geändert. Die Ausbauchungen wurden durch die früher benutzte Spiegelübertragung, wie sie ähnlich schon von Röntgen, Kirchhoff und Hausemann, M. Wien u. a. benutzt ist, mit Fernrohr und Scala beobachtet.

Der Druckmesser war, wie alle Gleichgewichtszustände zwischen elastischen Kräften, in hohem Grade temperaturempfindlich. Um den störenden Temperatureinfluss zu beseitigen, musste die den Druckmesser enthaltende Luftpumpenglocke von einem Wasserbade umgeben werden, welches als grosser Wärmeballast wirkte und die Temperatur des Druckmessers constant erhielt. Die Nullage derselben war nach Anbringung des Wasserbades eine sehr ruhige, sie wurde ausserdem nach jedem Ausschlage beobachtet. Elastische Nachwirkungen machten sich bei Druckdifferenzen bis zu 0,5 mm Hg nicht bemerklich. Gleichheit der Ausschläge war nach beiden Richtungen hin vorhanden, ebenso Proportionalität, wie sich aus der Ergänzung zweier Ausschläge zu einem dritten ergab, wie es früher beschrieben ist.

Die grösseste Sorgfalt wurde auf das Bad constanter Temperatur 0° verwendet, welches die drei als Reservoire dienenden kleinen Platinfläschchen enthielt: ein unten rund zugeblasenes Glasrohr von 45 mm lichter Weite und 12 cm Länge verjüngte sich nach oben zu einem engeren Glasrohr

Digitized by Google

von 15 cm Länge; die Weite dieses engeren, den Flaschenhals bildenden Glasrohres war 30 mm nur eben soweit gewählt, dass die drei kleinen Glasrohre mit den unten angeblasenen Platinfläschchen eben den Hals passiren konnten. Der untere weitere Theil war mit destillirtem Wasser gefüllt, welches zum Theil zu einem vollkommen cohärenten, die Glaswandungen ganz überziehenden Eismantel ausgefroren war; in den inneren restirenden, nicht gefrorenen Theil des Wassers wurde Eis, welches aus destillirtem Wasser hergestellt und in ganz kleine Stücke zerschlagen war, in grosser Menge eingefüllt, sodass also ein inniges Gemenge von Eis und Wasses enstand, in welchem die drei kleinen Reservoire unmittelbar nebeneinander von allen Seiten von Eis umgeben hingen. Um auch ein Umrühren zu ermöglichen, war noch ein Glasstab, unten umgebogen und zu einer Platte verbreitert, eingesetzt, den man mit der Hand herauf und herunter bewegen konnte. Die dieses Bad constanter Temperatur bildende Flasche war zunächst eingesetzt in eine weitere Metallbüchse, welche einen Luftmantel bildete und erst diese von unreinem Eise und Wasser umgeben. Der Flaschenhals wurde oben mit Watte gut zugestopft; dass auf diese Weise das Bad constanter Temperatur gut vor äusserer Wärmezuleitung geschützt war, ergab sich daraus, dass man dasselbe Wochen lang benutzen konnte, ohne eine merkliche Veränderung an dem Eisvorrathe der inneren Flasche bemerken zu können. Das ganze Bad constanter Temperatur konnte bei zusammengesetztem Apparate von unten angesetzt bez. abgenommen werden.

Man sollte denken, dass auf diese Weise so sicher, wie es überhaupt nur möglich ist, die Temperatur 0° zu erhalten sein müsste, indessen muss man noch weiter beachten, dass wenn man nach Evacuation des Apparates aus dem Wasserreservoire die Dampfmenge sich entwickeln liess, welche zum Füllen des äusseren und inneren Raumes nöthig war, bei diesem Vorgang eine immerhin beträchtliche Wärmemenge dem Bade constanter Temperatur entzogen wurde. Um die hierdurch bedingte Störung des Temperaturgleichgewichtes zu vermeiden, war noch ein viertes mit Wasser gefülltes Reservereservoir an den Apparat in derselben Weise wie die ersteren drei angeblasen, welches für sich gesondert in einer Mischung

Digitized by Google

von unreinem Eis und Wasser hing. Dieses diente nur dazu, die erste Füllung des Apparates mit dem Dampf zu besorgen, um die erwähnte Wärmeentziehung dem Bade constanter Temperatur fern zu halten. Ich hatte ursprünglich drei Reservereservoire mit ihren Abschlüssen angeschmolzen und beabsichtigte erst aus diesen dreien, die mit den gleichen Lösungen, wie die ersteren drei beschickt waren, die Druckdifferenzen sich ausbilden zu lassen, um dann die ersteren drei nur zur letzten Druckausgleichung zu benutzen, und so jede Wärmeänderung im Bade constanter Temperatur zu vermeiden; indessen ist diejenige Wärmemenge, welche entsteht, wenn der Innen- oder der Aussenraum den Ueberschuss seines Dampfes an eines der Lösungsreservoire abgiebt, so gering, dass sie sich in kurzer Zeit in dem Bade ausglich. Jedoch konnten dabei noch Concentrationsänderungen in der Oberflächenschicht der Lösungen auftreten; um endlich auch diese zu vermeiden. enthielten die Lösungsreservoire im Innern dünne Glasstiele, welche sich unten etwas erweiterten, oben kleine Eisenrohre trugen. Durch einen von aussen genäherten Elektromagneten konnten die Eisenrohre und damit die Glasstiele gehoben und dadurch die Lösungen in den Reservoiren umgerührt werden. Auch diese Vorsicht ergab sich als übertrieben. Zur Evacuation des Apparates diente eine selbstthätige Quecksilberluftpumpe; es wurde stets bis zum harten Ausschlagen des Quecksilbers ausgepumpt.

Die Empfindlichkeit des Druckmessers wurde durch den Ausschlag ermittelt, welchen drei Schwefelsäurelösungen von den Concentrationen n, $2n$, $3{,}66\,n$ gegen Wasser zeigten. Die in Millimetern Hg für diese concentrirteren Lösungen geltenden Drucke wurden aus meinen früheren Beobachtungen entnommen. Die drei Einzelbestimmungen ergaben: ein Scalentheil gleich 0,001810, 0,001812 und 0,001745 mm Hg. Da die letzte Zahl aus Beobachtungen hergeleitet ist, bei denen der Ueberdruck schon die für den Druckmesser zulässige Grenze überstieg, so ist es berechtigt zu setzen: ein Scalentheil gleich 0,00181 mm Hg. Diese Empfindlichkeitsbestimmung kann kaum auf 1 Proc. genau angesehen werden; die Schwierigkeit der Bestimmung besteht darin, dass man den empfindlichen Druckmessern nur kleine Ueberdrucke zumuthen kann, und diese kaum auf 1 Proc.

Digitized by Google

in Millimetern Hg sicher sind. Solange es sich nur um qualitative Schlüsse handelt, kommt eine solche, alle Beobachtungen in gleichem Maasse beeinflussende Unsicherheit ebenso wenig in Betracht, wie die Unsicherheit des Gradwerthes der Thermometer bei den Beobachtungen der Gefrierpunktsdepression. Will man aber aus der Dampfdruckverminderung die Gefrierpunktsdepression berechnen oder umgekehrt, so kommen natürlich diese constante Fehler in Betracht. —

Die erhaltenen Beobachtungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt; die erste Columne enthält die in Raoult'scher Zählung gezählten Concentrationen der Lösungen, deren Druckdifferenz gegen reines Wasser (0) den Ausschlag gab, welchen in Scalentheilen die zweite Columne enthält. Jede Zahl ist das Mittel aus mindestens drei, meistens aus mehr Einzelbeobachtungen, da dieselben Lösungen auch mehrfach an verschiedenen Tagen beobachtet wurden. Mit Hülfe der angegebenen Empfindlichkeit des Druckmessers ist unter Π_x die Dampfdruckverminderung in Millimetern Hg berechnet und unter Π_m die sich daraus ergebende moleculare Dampfspannungsverminderung.

H_2SO_4-Lösungen. $M = 98$.

Concentrationen	Ausschlag	Π_x mm Hg	Π_m mm Hg
0:0,9505 n	92,8	0,1680	0,177
0:0,4483	42,4	0,0767	0,171
0:0,2323	21,6	0,0391	0,168
0:0,1472	13,6	0,0246	0,167
0:0,1106	11,0	0,0199	0,180
0:0,0624	5,8	0,0105	0,168

NaCl-Lösungen. $M = 58{,}5$.

Concentrationen	Ausschlag	Π_x	Π_m
0:0,9788 n	82,0	0,1484	0,1515
0:0,490	41,05	0,0743	0,1515
0:0,2996	24,8	0,0449	0,1505
0:0,2176	17,8	0,0322	0,148
0:0,1500	12,4	0,0225	0,150
0:0,0976	8,4	0,0152	0,156
0:0,0690	5,8	0,0105	0,152

Rohrzucker-Lösungen. $M = 342$.

Concentrationen	Ausschlag	Π_x mm Hg	Π_m
0:1,0122 n	50,6	0,0916	0,0905
0:0,4993	23,9	0,0433	0,087
0:0,2653	12,3	0,0223	0,084
0:0,1506	7,0	0,0127	0,084

Glycerin-Lösungen. $M = 92$.

Concentrationen	Ausschlag	Π_x mm Hg	Π_m mm Hg
0:1,0277 n	46,0	0,0833	0,081
0:0,5038	22,5	0,0407	0,081
0:0,2441	11,4	0,0206	0,084
0:0,118	5,3	0,0096	0,081

Digitized by Google

Harnstoff-Lösungen. $M = 60$.

Concentrationen	Ausschlag	Π_x mm Hg	Π_m mm Hg
0:1,058 n	44,2	0,0800	0,076
0:0,4989	21,7	0,0393	0,079
0:0,2699	12,1	0,0219	0,081
0:0,1253	5,6	0,0101	0,081

In Bezug auf die Unsicherheit, welche den Beobachtungen anhaftet, sei Folgendes bemerkt.

Nachdem durch Vorversuche der ganze Apparat geprüft war, zeigte es sich, dass manchmal die Ausschläge derselben Druckdifferenz nach aussen und innen ungleich wurden. Ich bemerkte, dass dies eintrat, wenn die Zimmertemperatur unter 10° C. sank; dadurch war eine Fehlerquelle entdeckt, welche mir bei meinen früheren Versuchen entgehen musste, weil ich die früheren Druckmesser nur nach einer Seite hin ausschlaggebend benutzen konnte. Wenn die Zimmertemperatur nicht wenigstens 10° über der Sättigungstemperatur liegt, findet eine Spur von Condensation von Wasserdampf nach Warburg und Imohri an den Glaswandungen statt, welche eine Verminderung des Dampfdruckes zur Folge hat. Vermuthlich hat diese Fehlerquelle einige meiner früheren Beobachtungen beeinflusst, weil ich damals nicht so sehr auf hohe Zimmertemperatur achtete und natürlich die verdünntesten Lösungen procentual am meisten. Es wurde für genügend hohe Zimmertemperatur von 15° C. gesorgt, dann zeigten sich die Ausschläge stets gleich und bei Wiederholung der Beobachtung jeder Druckdifferenz innerhalb 0,7 Scalentheilen liegend. Das Mittel aus je drei oder mehr Beobachtungen konnte man also auf 0,3 Scalentheile oder im Mittel auf 0,0005 mm Hg sicher annehmen, soweit nur die Ablesungsfehler und das Functioniren des Druckmessers in Betracht kommt.

Bei den mitgetheilten Versuchen wurde täglich die Druckdifferenz reines Wasser gegen die in den Tabellen angegebene 0,490 n NaCl-Lösung beobachtet; dies war bei allen Beobachtungen die Standarddifferenz, wie ich sie früher bezeichnet habe. Diese wurde an zwanzig verschiedenen Tagen beobachtet;

Digitized by Google

die Tagesmittel lagen zwischen 39,7 und 42,2 Scalentheilen, also um den mittleren Werth 41,05 in einem Intervall von ± 1,2 Scalentheilen oder 0,002 mm Hg. Dieses Fehlerintervall ist grösser als dasjenige, welches der Druckmesser für sich allein zulässt; es bleibt also zu ermitteln übrig, worin die grösseren Abweichungen ihre Ursache haben.

Concentrationsdifferenzen waren nicht die Ursache, denn erstens wurde die Standardlösung stets erneuert und zweitens zeigte ein Umrühren im Innern der Reservoire keinen Einfluss. Eine durch anderen Barometerstand bedingte Aenderung der Temperatur des schmelzenden Eises kann auch nicht von Einfluss gewesen sein, wie eine leichte Berechnung zeigt, sofern nur die beiden in Betracht kommenden Reservoire beide um gleiche Beträge ihre Temperatur ändern. Es bleibt also als letzte Erklärung nur übrig eine Ungleichheit in der Temperatur beider Reservoire anzunehmen, welche im Mittel nur etwa 0,0015° C. beträgt. Bei den Beobachtungen der Gefrierpunktsverminderung erreicht man eine grössere Genauigkeit in der Herstellung constanter Temperatur; indessen muss man bedenken, dass man dort mit Thermometern operirt, welche sehr grosse Mengen Quecksilbers — 300—400 g — enthalten, also mit Thermometern sehr grosser Wärmecapacität, während die hier verwendeten kleinen Reservoire eine sehr geringe Wärmecapacität besitzen. Jede Zuleitung der Wärme von aussen, sei es durch Leitung oder Strahlung, muss also auf die Reservoire kleiner Wärmecapacität stärker wirken als auf die grossen trägen Thermometer. Die Reservoire mussten durch eine Rohrleitung mit den äusseren, in der hohen Zimmertemperatur befindlichen Apparatentheilen verbunden sein, durch diese wird vermuthlich trotz aller Umhüllungen die Ungleichheit der Temperatur der Reservoire bedingt sein.

Ausserdem unterlagen aber die Reservoire noch localen Temperaturstörungen. Zwei solche habe ich deutlich wahrnehmen können: War das Temperaturbad an die Reservoire so angesetzt, dass eines der Platinfläschchen den Eismantel berührte, so trat nicht der sonst beobachtete Ausschlag ein; der Druck auf den Eismantel erzeugt hier eine geringe Aenderung der Schmelztemperatur, welche sich dem Platinfläschchen mittheilt. In solchen Fällen genügte ein einfaches

Digitized by Google

Verrücken des Temperaturbades, die Störung zu beseitigen. Eine zweite Störung trat beim Rühren im Temperaturbade auf: War bei ruhig stehendem Apparate der Ausschlag erfolgt, so änderte sich dieser, wenn man mit dem in das Temperaturbad eingesetzten Rührer das Wasser umrührte. Die Veränderung des Ausschlages verschwand wieder, wenn man das Rühren einstellte. Es treten also infolge des Rührens auch in einer Wassermasse, welche allseitig eng von Eis umschlossen ist, Temperaturstörungen auf, welche man mit Dampfdruckthermometern geringer Wärmecapacität — denn als solche kann man ja die Reservoire bezeichnen — wahrnehmen kann. Ich beobachtete nur geraume Zeit nach dem Umrühren.

Nach allen diesen Erfahrungen glaube ich auch jetzt nicht den Dampfdruckbeobachtungen eine grössere Sicherheit beilegen zu können, als höchstens $\pm$ 0,001 mm Hg im Mittel, wobei, wie es der Ausdruck „im Mittel" ausspricht, zu bemerken ist, dass wohl auch einmal eine einzelne Beobachtung einen grösseren Fehler tragen kann. Die moleculare Dampfdruckverminderung hat daher, je nach der Concentration, aus welcher sie berechnet ist, einen bis zu 10 Proc. ansteigenden Fehler.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, lassen die mitgetheilten Beobachtungen folgende Schlüsse für das Concentrationsintervall n bis 0,1 n zu: Bei den Schwefelsäurelösungen ist noch keine Zunahme der molecularen Dampfdruckverminderung zu bemerken. Diesen Schluss scheint auch Hr. Abegg zu billigen. Die durch zunehmende Dissociation bedingte Zunahme dieser Grösse ist also nur bei Schwefelsäurelösungen zu erwarten, deren Concentration geringer ist als die der einprocentigen in gewöhnlicher Bezeichnung.

Die Beobachtungen an Kochsalzlösungen, sowohl die früheren wie die jetzigen, ergaben fast völlige Constanz der molecularen Dampfdruckverminderung in dem bezeichneten Concentrationsintervall. In einer soeben erschienenen Experimentaluntersuchung findet Hr. F. M. Raoult [1]) die moleculare Gefrierpunktserniedrigung für NaCl-Lösungen in demselben Concentrationsgebiet auf 1 Proc. genau constant. Es besteht

1) F. M. Raoult, Zeitschr. f. physik. Chem. 27. p. 617—661. 1898.

Digitized by Google

also völlige qualitative Uebereinstimmung. Auch quantitativ ist sie wider Erwarten gut vorhanden. Nach Hrn. Raoult ist bei Normalkochsalzlösung die Gefrierpunktsdepression 3,423° C.; diese fordert nach der strengeren Beziehung zwischen Gefrierpunkts- und Dampfdruckverminderung letztere zu 0,153 mm Hg. Beobachtet ist bei meinen neueren Versuchen 0,1515, bei den früheren 0,147 mm Hg. Bedenkt man die Schwierigkeiten, die es macht, die empfindlichen Druckmesser genau zu aichen, dass bei meinen früheren Beobachtungen diese Aichung nur durch Zwischenschaltung eines zweiten Druckmessers ausführbar war, so ist die Differenz schon allein durch die Aichungsfehler erklärt. Ausserdem muss man weiter beachten, dass sie die erwähnte Beziehung zwischen Gefrierpunkts- und Dampfdruckverminderung an Constanten eingehen: Das mechanische Wärmeäquivalent, die Gasconstante des Wasserdampfes, die Schmelzwärme des Wassers, die Verdünnungswärme der Lösung, die specifische Wärme des Wassers und des Eises, Grössen, welche jede für sich einen gewissen kleinen Fehler tragen, welche zusammen aber doch immerhin 0,5 Proc. ausmachen können. — Auch bei NaCl-Lösungen tritt also, wie die Beobachtungen von Raoult und anderen zeigen, die Dissociation erst bei Lösungen in Erscheinung, deren Concentration geringer ist als 0,1 *n* oder halbprocentig in gewöhnlicher Bezeichnung.

In Bezug auf die Lösungen der Nichtelektrolyte in Wasser habe ich aus meinen früheren Beobachtungen den Schluss gezogen, dass in dem der Beobachtung zugänglichen Concentrationsgebiet die molecularen Dampfdruckverminderungen nicht gleich sind, sondern für verschiedene Nichtelektrolyte noch deutlich verschieden. Denselben Schluss muss ich aus den neueren Beobachtungen ziehen, die Dampfdruckverminderung des Zuckers ist stets grösser, als die des Harnstoffs; Glycerin, früher Dextrose, steht zwischen beiden. Ich befand mich hier in völliger qualitativer Uebereinstimmung mit Hrn. Loomis, der dasselbe Verhalten an den Gefrierpunkten beobachtet hatte. Diese Verschiedenheiten zu betonen erschien mir aus früher erwähnten theoretischen Gründen nothwendig gegenüber den Bestrebungen, welche in den letzten Jahren mehrfach, so auch in einer ausgedehnten Experimentaluntersuchung von

Digitized by Google

Hrn. Abegg[1]) hervor getreten sind, dem Raoult'schen Gesetze den Charakter eines strengen Naturgesetzes zu verleihen und eine Raoult'sche Constante einzuführen. Von denselben Bestrebungen ist ja auch die „Kritik" des Hrn. Abegg getragen, welche nachzuweisen sucht, dass alle diejenigen Beobachtungen falsch sind, welche nicht zu einer solchen Constante führen. Die Streitfrage ist erledigt. Hr. Raoult selbst weist in seiner Arbeit nach, dass zweifellos Verschiedenheiten zwischen den Gefrierpunktserniedrigungen des Zuckers und des Alkohols sowohl in endlicher wie in unendlicher Verdünnung bestehen. Er sieht auch jetzt das nach ihm benannte Gesetz nur als empirisches nahezu geltendes an und hat es auch nie anders angesehen. Somit ist auch hier zunächst qualitative Uebereinstimmung zwischen den Dampfdruck- und den Gefrierpunktsbeobachtungen vorhanden. —

Zahlenmässig beobachtet Hr. Raoult an Zuckerlösungen bei der Normallösung die moleculare Gefrierpunktserniedrigung 2,08° C., dieselbe sinkt bis 1,87° C., welche bei unendlicher Verdünnung eintritt. Nach der strengeren Formel berechnet man darnach die Dampfdruckverminderungen 0,093 mm Hg bez. 0,084 mm Hg. Beobachtet ist für die Normallösung nach den hier mitgetheilten Beobachtungen 0,0905 mm Hg und von diesem Werthe nimmt die moleculare Dampfdruckverminderung ab auf 0,084; in Anbetracht der Schwierigkeit der Aichung ist auch die quantitative Uebereinstimmung völlig befriedigend. Meine früheren Beobachtungen an Zuckerlösungen zeigen ebenso, wie die Kochsalzlösungen etwas zu niedrige Werthe infolge der dort doppelt schwierigen Aichung für die Normalzuckerlösungen 0,088 und 0,089 mm Hg. Ich brauche wohl kaum nochmals zu bemerken, dass ich trotz der hervorgetretenen verhältnissmässig guten quantitativen Uebereinstimmung auf diese ebenso wenig Gewicht lege wie früher, vielmehr auf die beiden hervorgehobenen qualitativen Folgerungen, welche durch Hrn. Raoult's Beobachtungen in vollem Umfange bestätigt sind. —

Hannover, Kgl. Techn. Hochschule, Februar 1899.

1) R. Abegg, Zeitschr. f. physik. Chem. **20.** p. 207—233. 1896.

(Eingegangen 12. März 1899.)

Digitized by Google

11. *Ueber die Aenderung der Schmelzwärme auf der Schmelzdruckcurve;* von G. Tammann.

Bei der Discussion des Verlaufs der Schmelzdruckcurve hat man sich gewöhnlich von den Erfahrungen, die wir betreffs der Druckcurve des gesättigten Dampfes besitzen, leiten lassen, und hat die Erfahrungen betreffs des Ueberganges von flüssig zu gasförmig ohne weiteres auf den Vorgang der Krystallisation übertragen.

Man spricht von einem kritischen Zustande fest-flüssig, auch ein continuirlicher Uebergang von fest flüssig wird für möglich erachtet. Aber irgend eine Erscheinung, die im Sinne eines kritischen Punktes oder eines continuirlichen Ueberganges gedeutet werden könnte, ist bisher nicht beobachtet worden. Auch ist die Hauptannahme, die zur Hypothese von der Existenz eines kritischen Punktes fest-flüssig führt, durchaus willkürlich. Damit bei einem gewissen Druck und einer gewissen Temperatur ein kritischer Zustand eintreten kann, ist nothwendig, dass die specifischen Volumina des Stoffs in beiden Zuständen einander gleich werden, während gleichzeitig die Energiedifferenz der Masseneinheit in beiden Zuständen den Nullwerth annimmt. Den Beweis, dass diese Bedingung für die Krystallisation erfüllt wird, haben diejenigen, die einen kritischen Punkt flüssig-krystallisirt für möglich halten, bisher noch nicht geliefert.

Da der Kernpunkt der ganzen Frage jetzt hauptsächlich in der Abhängigkeit der Schmelzwärme von der Temperatur und dem Druck liegt, so soll im Folgenden auf diese Abhängigkeit näher eingegangen werden.

1. *Abhängigkeit der Schmelzwärme von der Temperatur bei constantem Druck.* Zur Feststellung dieser Beziehung vollzieht man mit der Masseneinheit eines beliebigen Stoffs unter constant erhaltenem Druck p folgenden Kreisprocess.

Zuerst wird beim Schmelzpunkt T_1 geschmolzen unter Zufuhr der Schmelzwärme R_1 und der Arbeitsleistung $-p\,\Delta v_{T_1}$.

Digitized by Google

Nach Abkühlung auf T unter Abfuhr der Wärmemenge $-C_p''(T_1 - T)$ und Arbeitsleistung

$$p \frac{d_p v'}{d T}(T_1 - T)$$

wird die Krystallisation eingeleitet und bei T vollzogen, wobei die Wärmemenge $-R$ abgeführt und die Arbeit $p \Delta v_T$ an den Stoff geleistet wird. Schliesslich erwärmt man auf T_1 unter Wärmezufuhr $C_p''(T_1 - T)$ und Arbeitsleistung

$$-p \frac{d_p v''}{d T}(T_1 - T).$$

Die hier vorkommenden Schmelzwärmen und specifischen Wärmen sind in mechanischem Maass gemessen, in calorischem Maasse gemessen werden dieselben späterhin mit r und c_p bezeichnet werden.

Die Summe aller oben aufgeführten Arbeitsgrössen ist gleich Null.

$$(1)\quad R_1 - R = (C_p' - C_p'')(T_0 - T) + p(\Delta v_{T_1} - \Delta v_T) - p(T_1 - T)\left[\frac{d_p v'}{d T} - \frac{d_p v''}{d T}\right].$$

Untenstehende Figur giebt eine Isobare der Flüssigkeit, $A\,B\,E$, und eine solche für denselben krystallisirten Stoff, $C\,D$. Man ersieht aus der Figur direct die Gültigkeit der Beziehung:

$$(2)\qquad \Delta v_{T_1} - \Delta v_T = (T_1 - T)\left[\frac{d_p v'}{d T} - \frac{d_p v''}{d T}\right].$$

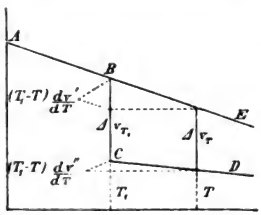
Aus (1) und (2) folgt

$$R_1 - R = (C_p' - C_p'')(T_1 - T)$$

oder

$$(3)\qquad \frac{d R}{d T} = C_p' - C_p''; \quad \frac{d r}{d T} = c_p' - c_p''.$$

2. *Abhängigkeit der Schmelzwärme vom Druck bei constanter Temperatur.* Eine Beziehung, die diese Abhängigkeit regelt, erhält man durch Vollziehung folgenden isothermen Kreisprocesses. Beim Schmelzpunkt unter dem Druck p_1 wird die Masseneinheit des Stoffs unter Zufuhr der Wärmemenge Rp_1 und der Arbeitsleistung $-p_1 \Delta v_{p_1}$ geschmolzen.



Digitized by Google

Hierauf wird die Schmelze vom Druck p_1 unter den Druck p gebracht, die Compressionsarbeit ist

$$+\int_{p_1}^{p} p \frac{d_T v'}{dp} dp.$$

Während der nun folgenden Krystallisation wird durch Volumencontraction die Arbeit $p \Delta v_p$ geleistet und die Schmelzwärme $-R_p$ entzogen. Schliesslich wird der ursprüngliche Druck p_1 unter Arbeitsleistung

$$-\int_{p_1}^{p} p \frac{d_T v''}{dp} dp$$

wieder hergestellt. Die Summe der aufgeführten Arbeitsgrössen ist gleich Null.

$$(4) \quad R_{p1} - R_p = p_1 \Delta v_{p1} - p \Delta v_p - \int_{p_1}^{p} p \frac{d_T v'}{dp} dp + \int_{p_1}^{p} p \frac{d_T v''}{dp} dp.$$

Geht man zu Differenzen über, so erhält man, wie aus einem Diagramm ersichtlich,

$$(5) \quad \Delta R = -p_1 \left(\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp} \right) \Delta p + 2 \Delta v_p \Delta p - \tfrac{1}{2} \Delta p^2 \left(\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp} \right).$$

Das erste Glied von (5) hängt vom Anfangsdruck ab, das dritte verschwindet mit Δp.

$$\frac{dR}{dp} = 2 \Delta v_p - p_1 \left(\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp} \right); \quad \frac{dr}{dp} = \frac{2 \Delta v_p}{42.6} - \frac{p_1}{42.6} \left(\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp} \right).$$

3. *Abhängigkeit der Schmelzwärme längs der Schmelzdruckcurve.* Aus (3) und (6) folgt, dass der Temperaturcoefficient der Schmelzwärme längs der Grenzcurve zwischen Flüssigem und Krystallisirtem (dr/dT) gleich ist:

$$(7) \quad \left(\frac{dr}{dT} \right) = (c_p' - c_p'') + \left(\frac{dp}{dT} \right) \frac{2 \Delta v_p}{42.6} - \left(\frac{dp}{dT} \right) \frac{p_1}{42.6} \left(\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp} \right).$$

Bei kleinen Drucken verschwindet das zweite Glied gegenüber den beiden ersten. Wenn die Compressibilitäten des Flüssigen und Krystallisirten gleich werden, so wird (dr/dT) wieder nur durch das erste Glied bestimmt.

Nun giebt die Thermodynamik für die Aenderung der Schmelzwärme auf der Grenzcurve noch zwei weitere Beziehungen:

Digitized by Google

$$\left(\frac{dr}{dT}\right) = c' - c'' + \frac{r}{T} \quad (8)$$ [1]

und

$$\left(\frac{dR}{dT}\right) = C_p' - C_p'' + \frac{R}{T} - \frac{R}{\Delta v_p}\left[\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right]. \quad (9)$$ [2]

Die Gleichungen (8) und (9) sind identisch, wenn man berücksichtigt, dass

$$C_p' - C_p'' = C' - C'' + T\left(\frac{dp}{dT}\right)\left[\frac{d_p r'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right]. \quad (10)$$

Vergleicht man die Gleichungen (7) und (9), so ergiebt sich, so lange

$$p_1\left(\frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dp}\right)$$

zu vernachlässigende Werthe besitzt,

$$\Delta v_p = T\left[\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right]. \quad (11)$$

Prüft man (11) an der Erfahrung, so erhält man ein nicht ungünstiges Resultat, wenn man berücksichtigt, dass die Werthe $d_p v/dT$ gemäss anderweitigen Erfahrungen[3]) um mehrere Einheiten der 5. Stelle falsch sein können.

Die Werthe $(dv/dT)_p$ beziehen sich auf die Masseneinheit des betreffenden Stoffs. Für Eis wurde $(dv/dT)_p$ aus dem linearen Ausdehnungscoefficienten berechnet. Eine Zusammenstellung der folgenden Werthe $(dv/dT)_T$ ist an anderer Stelle[4]) gegeben.

	T	$\left(\frac{dv'}{dT}\right)_p$	$\left(\frac{dv''}{dT}\right)_p$	$\left(\frac{dr'}{dT}\right)_p - \left(\frac{dr''}{dT}\right)_p$	Δv ber.	Δv ge
Naphtalin	352	0,000685	0,000323	0,000362	0,127	0,1
Essigsäure	290	0,001026	0,000360	0,000666	0,192	0,1
Benzol	277	0,001118	0,000871	0,000297	0,084	0,1
Paratoluidin	312	0,000645	0,000380	0,000265	0,082	0,0
Nitronaphtalin	328	0,000462	0,000211	0,000251	0,082	0,0
Phosphor	317	0,000295	0,000209	0,000086	0,027	0,0
Natrium	371	0,000278	0,000216	0,000062	0,023	0,0
Blei	626	0,0000114	0,0000078	0,0000036	0,0022	0,0
Cadmium	593	0,0000198	0,0000111	0,0000087	0,0052	0,0
Zinn	500	0,0000165	0,0000100	0,0000065	0,0033	0,0
Wasser	273	−0,000061	+0,000166	−0,000227	−0,048	−0,0

1) R. Clausius, Wärmetheorie. p. 177. 1876.
2) M. Planck, Thermodynamik. p. 138. 1897.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. **16.** p. 668. 1895.
4) Zeitschr. f. physik. Chem. **21.** p. 28. 1896.

Digitized by Google

4. Um die Aenderung der Schmelzwärme auf der Schmelzdruckcurve zu erfahren, braucht man nur die Differenz der specifischen Wärmen des Flüssigen und Krystallisirten unter constantem Druck p bei der zu p gehörigen Schmelztemperatur T zu kennen. Es ist wahrscheinlich, dass immer $c_p' > c_p''$ ist.

Im flüssigen und krystallisirten Zustande steigt die specifische Wärme c_p ausnahmslos mit der Temperatur. Oder je höher der Energieinhalt eines Stoffs ist, um so mehr Wärme muss zur Temperatursteigerung um gleichen Betrag zugeführt werden. Da nun beim Schmelzpunkt der Energieinhalt derselben Masse im flüssigen Zustande grösser ist als im krystallisirten Zustande, so wird auch bei derselben Temperatur $c_p' > c_p''$ sein. Diese Beziehung wird auch von der Erfahrung bestätigt, allerdings nur nach genügender Sichtung des vorliegenden Materials. Battelli hat für fünf Stoffe die nöthigen Daten zur Berechnung von c_p' und c_p'' beim Schmelzpunkt $p = 1$ Atm. bestimmt. Aus den Daten Battellis[1]) sind folgende Gleichungen abgeleitet:

		beim Schmelzp.	c_p'	c_p''
Naphtalin	$c_p'' = 0{,}308 + 0{,}0004\ t^0$ $c_p' = 0{,}375 + 0{,}0013\ (t^0 - 79)$	79°	0,375	0,340
Nitronaphtalin	$c_p'' = 0{,}260 + 0{,}0008\ t^0$ $c_p' = 0{,}364 + 0{,}0022\ (t^0 - 61)$	61°	0,364	0,278
Paratoluidin	$c_p'' = 0{,}340 + 0{,}0026\ t^0$ $c_p' = 0{,}603 + 0{,}0026\ (t^0 - 45^0)$	45°	0,603	0,457
Diphenylamin		54°	0,461	0,454
α-Naphtylamin		50°	0,411	0,416

Beim Diphenylamin und besonders beim α-Naphtylamin wächst c_p'' erheblich bei Annäherung an den Schmelzpunkt. Battelli[2]) fand die Schmelzpunkte der beiden letzten Präparate zu 51° bez. 43°, während die reinen Stoffe bei 54° bez. 50° schmelzen.

Verfährt man bei der Bestimmung der specifischen Wärmen so, dass ein Theil der Schmelzwärme in die Wärmecapacität des Krystallisirten mit eingehen kann, so kann man für c_p'', je

1) Landolt-Börnstein, Tabellen. p. 330. 1893.
2) N. Eyckmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **3.** p. 208. 1889.

Digitized by Google

nach der Reinheit des Präparates, sehr verschiedene Werthe finden. Eine starke Aenderung von c_p'' in der Nähe des Schmelzpunktes ist immer als Hinweis auf nicht genügende Homogenität des Präparates zu betrachten. Ueber die Abhängigkeit der specifischen Wärmen eines Gemenges, wie Wachs, von der Temperatur sind die Messungen von Person[1]) nachzusehen.

Ferner liegen noch Bestimmungen der specifischen Wärmen von L. Brunner[2]) vor. Brunner bestimmte c_p'' für ein Temperaturintervall von 3—30° unter dem Schmelzpunkt und c_p' für ein Temperaturintervall von 5—20° über dem Schmelzpunkt. Für neun der untersuchten Stoffe fand er die Differenz $c_p' - c_p''$ positiv und für sieben negativ. Folgender Vergleich zeigt, dass das von Brunner untersuchte α = Naphtylamin noch mehr Beimengungen als das von Battelli untersuchte Präparat enthielt.

c_p' (80—60°)	0,420	Battelli	0,443 Brunner
c_p'' (45—20°)	0,350	,,	0,460 ,,

Bemerkenswerth ist noch folgender Umstand. In den Fällen, bei denen sich $c_p' < c_p''$ ergab, wie bei der Palmitinsäure und beim α = Naphtylamin, fand Brunner die Schmelzwärme bedeutend zu klein. Es ergaben sich die Werthe 39,2 bez. 22,3 cal., während dieselben nach Eyckmann 49,5 bez. 26,3 cal. sein sollten. Das an den Brunner'schen Schmelzwärmen Fehlende ist in die Wärmecapicität des festen Stoffs mit eingegangen.

Demnach tragen die Bestimmungen der specifischen Wärmen bei denen $c_p' < c_p''$ gefunden wurde, alle Kennzeichen an sich, die auf ungenügende Homogenität der untersuchten Stoffe weisen.

Beim Druck $p = 1$ Atm. ist, so weit eine sichere Erfahrung reicht, $c_p' < c_p''$, und somit auch (dr/dT) positiv. Dass die Differenz $c_p' - c_p''$ im weiteren Verlauf der Schmelzdruckcurve ihr Vorzeichen wechselt, ist unwahrscheinlich. Da mit steigender Temperatur unter constantem Druck die Schmelzwärme wächst, so wächst wahrscheinlich auch $c_p' - c_p''$. Gesetzt

1) N. Person, Ann. chem. et phys. (3) **27.** p. 250. 1879.

2) L. Brunner, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin **27.** p. 2102. 1894.

Digitized by Google

diese Differenz wächst proportional der Schmelzwärme, dann würde $d(c'_p - c''_p)/dT$ circa $+3 \times 10^{-5}$ cal. betragen. Bei constant erhaltener Temperatur und steigendem Druck würde

$$\frac{d(C'_p - C''_p)}{dp} = -T\left[\frac{d_p^2 v'}{dT^2} - \frac{d_p^2 r''}{dT^2}\right].$$

Setzt man die letzte Differenz 1×10^{-7}, so würde für die Aenderung von $c'_p - c''_p$ folgen $300/4 \times 1 \times 10^{-7}$, oder bei einer Druckzunahme von 41 Atm. circa -3×10^{-5}. Die Aenderung von $c'_p - c''_p$ auf der Grenzcurve kann also, da sich die Grössen

$$\frac{d(c'_p - c''_p)}{dT} \text{ und } \left(\frac{dp}{dT}\right) \frac{d(c'_p - c''_p)}{dp}$$

nahezu compensiren, nur unerheblich sein.

5. Hr. Heydweiller[1]) hat folgende Bedingungen, bei denen ein kritischer Punkt fest-flüssig bei möglichst niedrigen Drucken auftreten soll, zusammengestellt. Diese Drucke sollen um so niedriger sein: 1. „je schneller die Schmelzdilatation", dieser Satz ist mir nicht verständlich, 2. „je schneller die Schmelzwärme mit steigender Schmelztemperatur und Schmelzdruck abnimmt", betreffs dieses Satzes sei aufs Vorhergehende verwiesen, 3. „je kleiner die flüssige metastabile Phase oder die mögliche Unterkühlung ist", auch dieser Satz ist mir nicht verständlich.

Weiter nimmt Hr. Heydweiller an, dass der Ausdehnungscoefficient für den festen Zustand in der Nähe des Schmelzpunktes bei Schmelzdilatationen grösser sein kann als der für den flüssigen Zustand, bei der Stearinsäure wäre das sicher der Fall. Diese Annahme verträgt sich nicht mit der Gleichung (11).

Ferner hält Hr. Heydweiller für „sicher feststehend", dass für einige Stoffe beim Schmelzpunkt $c'_p > c''_p$ werden kann. Dieses dürfte aber nach dem Vorausgehenden *nicht* bewiesen sein.

Die von Hrn. Heydweiller bei der Krystallisation der bei 36° schmelzenden Modification des Menthols beobachtete Erscheinung scheint mir nicht in dem Sinne Hrn. Heydweiller's gedeutet werden zu können. Stellt man den Versuch

1) A. Heydweiller, Wied. Ann. **61**. p. 730. 1898.

Digitized by Google

nicht in dickwandigen Capillaren, sondern zwischen Glasplatten oder im Probirglase an, so kann man auch unter den von Hrn. Heydweiller angegebenen Bedingungen eine Grenze zwischen Flüssigem und Krystallisirtem wahrnehmen. Einen scheinbar continuirlichen Uebergang vom Krystallisirten zum Flüsigen beobachtet man erst wenn die Bedingungen, unter denen die Grenze wahrgenommen werden soll, dafür ungünstige sind.

Dorpat, im Januar 1899.

(Eingegangen 3. Februar 1899.)

Digitized by Google

12. *Studien zur Totalreflexion und Metallreflexion; von E. Ketteler.*

1. Ueber die Totalreflexion und über den streifend austretenden Strahl.

1. Der bei der Totalreflexion auftretende, sogenannte streifende Strahl, dessen Existenz zuerst von Cauchy begründet und später von Quincke experimentell erwiesen wurde, ist neuerlich von Hrn. W. Voigt behandelt worden. In der betreffenden Abhandlung[1]) befindet sich indess m. E. ein Rechenfehler, welcher wohl infolge etwas einseitigen Gebrauches complexer Grössen, bez. durch nicht strenges Einhaltens der Fresnel'schen Regel entstanden ist. Dadurch wird das Resultat unrichtig, und werden die zur Verificirung desselben angestellten Versuche in anderer Weise gedeutet werden müssen.

Hr. Voigt legt seiner Untersuchung, zunächst wenigstens, unendlich ausgedehnte Medien, Grenzflächen und Wellenebenen zu Grunde, und so kommt er zu dem Schluss, dass, wenn in einem dichteren Medium eine unbegrenzte Wellenebene unter einem Einfallswinkel, welcher grösser ist als der Grenzwinkel der Totalreflexion, in einem unendlich fernen Punkte die ebene Trennungsfläche eines angrenzenden dünneren Mediums trifft, dieselbe sich spaltet in eine „total" reflectirte und in eine streifend gebrochene Welle, und dass alle drei Wellen, aus dem Unendlichen herkommend, auch wieder ins Unendliche fortschreiten. „Auf diese Weise sei eine totale Reflexion mit dem Bestehen einer Schwingung im zweiten Medium vereinbar" (p. 186). In Betreff der streifenden Welle wird hervorgehoben, dass die Amplituden derselben (in Uebereinstimmung mit Cauchy) mit der Entfernung von der Grenzfläche abnehmen, und dass (wie ich zuerst gezeigt habe) die

1) W. Voigt, Wied. Ann. 67. p. 185. 1899, abgedruckt aus den Göttinger Nachrichten, zum Vortrag angemeldet auf der Naturforscher-Versammlung zu Düsseldorf.

Digitized by Google

Fortpflanzungsgeschwindigkeit derselben mit dem Einfallswinkel veränderlich ist.

Nun glaubt Hr. Voigt, wofern ich ihn wenigstens recht verstehe, dass es unter günstigen Umständen möglich sein werde, diese streifende Welle aus ihrer Verbindung mit der Grenzfläche abzulösen und sie dadurch zu veranlassen, als gewissermaassen freie Welle selbständig in das Innere des dünneren Mediums einzutreten und sich in demselben fortzupflanzen. Dazu werde es vermuthlich etwa genügen, die bis dahin unbegrenzt gedachte Trennungsfläche durch einen passend geführten scharfkantigen Knick abzubrechen, sie also dadurch plötzlich endlich zu begrenzen.

Um diese Vermuthungen experimentell zu prüfen, hat Hr. Voigt mit zwei von der Firma C. Zeiss für diesen Zweck hergestellten Prismen und unter Verwendung elektrischen Lichtes Versuche angestellt. Dieselben ergaben das Resultat, dass ein auf die erwähnte scharfe Kante eingestelltes Auge dieselbe in hellem Lichte strahlend sah; daraus schliesst er, „dass die bei der ‚totalen' Reflexion im zweiten Medium erregte Bewegung die Ursache dieser Lichterscheinung ist" (p. 189)

Nach dieser Feststellung giebt der Verfasser im Anschluss an die Neumann'sche Vectorgrösse noch einen kurzen Ueberblick über die bisherige mathematische Fassung der Theorie der Totalreflexion, wobei er sich, wie schon oben angeführt, der complexen Form bedient. Demgemäss bestimmt er die Schwingungscomponenten der in Betracht kommenden Wellen „durch die reellen oder die imaginären Theile" gewisser Ausdrücke (p. 190). Sind so die drei axialen Amplituden U, V, W der streifenden Welle gefunden, so sollen schliesslich U^2, V^2, W^2 die specifischen Energien der Componenten nächst der Grenzfläche sein; die Frage, in welche Kategorie optischer Begriffe diese „streifende Welle" hineingehört, wird nicht näher erörtert.[1])

Bezüglich der oben erwähnten, mittels der Zeiss'schen Prismen wirklich beobachteten Schwingung bemerkt Hr. Voigt

1) Nach der Fresnel'schen Regel ist nämlich der Ausdruck $\sqrt{-1}\, D_0^2 \sin^2 \varphi$, auf welchen dieses Verfahren führt, gleichbedeutend mit $- D_0^2 \sin \varphi \cos \varphi$, unter φ die Phase verstanden.

Digitized by Google

selbst, „dass die Analysis, wie es scheine, gegenwärtig deren Gesetze noch nicht abzuleiten vermag“ (p. 193).

2. Behandelt man das Problem der Totalreflexion zunächst und an erster Stelle in reeller und daneben etwa abkürzungsweise auch in complexer Form, sodass das zweite Verfahren durch das erste controlirt wird, so erkennt man sofort, dass bei der obigen Auffassung gerade das Wesentliche und Charakteristische der Erscheinung gar nicht zum Ausdruck kommt. Ein selbständiger streifender Strahl erscheint dann nicht nur unwahrscheinlich, sondern einfach unmöglich.

Um die hier ausgesprochene Ansicht zu beweisen, möchte ich anknüpfen an einen mehrfach, besonders in meinem unten citirten Buche[1]) von mir ausgesprochenen Satz, dass nämlich die Totalreflexion nur ein specieller Fall der Metallreflexion ist. Dieser in gewissem Sinne grundlegende Satz hat auffallender Weise bisher nur wenig Beachtung gefunden; er begründet für beide Erscheinungen eine gemeinschaftliche Form sowohl der Grenzleichungen als der entsprechenden Schwingungsausdrücke.

Die von mir schon 1878 aufgestellten Grenzbedingungen für den Uebergang des Lichtes von einem Medium in ein anderes sind seitdem von der elektromagnetischen Lichttheorie als richtig anerkannt, bez. übernommen worden.[2]) Dieselben schreiben sich bei Beziehung auf die Fresnel'sche Vectorgrösse folgendermaassen:

$$\left.\begin{aligned} \sum \frac{\partial \xi_1}{\partial t} &= \frac{\partial \xi_2}{\partial t}, \qquad \sum \frac{\partial \eta_1}{\partial t} = \frac{\partial \eta_2}{\partial t} \\ \sum \left(\frac{\partial \xi_1}{\partial z} - \frac{\partial \zeta_1}{\partial x} \right) &= \frac{\partial \xi_2}{\partial z} - \frac{\partial \zeta_2}{\partial x}, \\ \sum \left(\frac{\partial \eta_1}{\partial z} - \frac{\partial \zeta_1}{\partial y} \right) &= \frac{\partial \eta_2}{\partial z} - \frac{\partial \zeta_2}{\partial y} \end{aligned}\right\} z = 0.$$

Darin bedeuten ξ, η, ζ die Schwingungscomponenten eines Aethertheilchens in den Medien (1), bez. (2), bezogen auf ein Coordinatensystem, dessen Anfangspunkt in der Trennungs-

1) E. Ketteler, Theoretische Optik, Braunschweig 1885. Daselbst findet man auch die Angaben über meine früheren Veröffentlichungen. Die nachfolgenden Citate beziehen sich auf die Seiten des Buches und auf die Nummern der Formeln.

2) Vgl. darüber E. Ketteler, Wied. Ann. 55. p. 539. 1895.

Digitized by Google

fläche liegt, und dessen Z-Axe das Loth ist, und gelten vorstehende Bedingungen für alle Aethertheilchen von der Lage $z = 0$; die Summenzeichen umfassen die einfallende und reflectirte Welle, und t ist die laufende Zeit. Im Folgenden soll die X-Axe als in der Einfallsebene liegend und die Y-Axe als auf derselben senkrecht stehend angenommen werden.

Zu diesen Uebergangsbedingungen gesellt sich noch für jede der drei Wellen eine Incompressibilitätsbedingung von der Form:

$$\frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} = 0.$$

Wir unterscheiden demzufolge die beiden Hauptfälle, dass die einfallenden Schwingungen zur Einfallsebene parallel oder senkrecht sind.

Handelt es sich zunächst allgemein um den Uebergang des Lichtes aus einem durchsichtigen (1) in ein ***absorbirendes*** Medium (2), so gelten für den Fall der Parallelschwingungen zufolge p. 200 meines Buches die Schwingungsausdrücke:

$$(25)\quad \begin{cases} \varrho^{p} = \mathfrak{E}_p \cos 2\pi \left(\dfrac{t}{T} - n_1 \dfrac{z\cos e + x \sin e}{\lambda} \right) \\ \varrho_r^{p} = \mathfrak{R}_p \cos \left[2\pi \left(\dfrac{t}{T} + n_1 \dfrac{z\cos e - x \sin e}{\lambda} \right) - \chi_r^{p} \right] \\ \xi_d = \mathfrak{T}_x e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \varkappa z} \cos \left[2\pi \left(\dfrac{t}{T} - \dfrac{z\mu + x n_1 \sin e}{\lambda} \right) - \chi_x \right] \\ \zeta_d = \mathfrak{T}_z e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \varkappa z} \cos \left[2\pi \left(\dfrac{t}{T} - \dfrac{z\mu + x n_1 \sin e}{\lambda} \right) - \chi_z \right]. \end{cases}$$

Die beiden ersten beziehen sich auf das einfallende, bez. reflectirte Licht, die beiden folgenden auf das durchgehende Licht. T ist die Schwingungsdauer, λ die dieser entsprechende Wellenlänge im Weltäther, e der Einfallswinkel und n_1 der Brechungsexponent des Mediums (1); das absorbirende Medium ist charakterisirt durch den Extinctionscoefficienten $\varkappa$ und den Brechungsexponenten ν, welch letzterer mit der Hülfsgrösse μ und dem Brechungswinkel r zusammenhängt durch die Beziehung:

$$\mu = \nu \cos \mathrm{r} = \sqrt{\nu^2 - n_1^2 \sin^2 e}.$$

Durch Substitution dieser Ausdrücke in den betreffenden

Digitized by Google

Uebergangsbedingungen erhalten diese bei Zuziehung der Incompressibilitätsgleichungen die Form (p. 203):

$$\mathfrak{E}_p \sin\varphi + \mathfrak{R}_p \sin(\varphi - \chi_r^p) = \frac{\mathfrak{D}_x}{\cos e} \sin(\varphi - \chi_x)$$

$$\mathfrak{E}_p \sin\varphi - \mathfrak{R}_p \sin(\varphi - \chi_r^p) = \mathfrak{D}_x \frac{\nu_0^2 + \varkappa_0^2}{n_1 \sqrt{\mu^2 + \varkappa^2}} \sin(\varphi - \chi_x - \varepsilon + u).$$

In ihnen steht abkürzungsweise φ statt $2\pi t/T$, und entsprechen die Grössen ν_0 und $\varkappa_0$ der senkrechten Incidenz, während ε und u weitere Variable sind.

Multiplicirt man beide Gleichungen miteinander und reducirt die rechte Seite in der auf p. 204 angegebenen Weise, so erhält man:

$$(34) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E}_p^2 \sin^2\varphi - \mathfrak{R}_p^2 \sin^2(\varphi - \chi_r^p) = \frac{\mathfrak{D}_0^2}{n_1 \cos e} \Big[& \mu \sin^2(\varphi - \chi_x) \\ & - \varkappa \frac{\mu^2 + \varkappa^2 - n_1^2 \sin^2 e}{\nu^2 + \varkappa^2} \sin(\varphi - \chi_x) \cos(\varphi - \chi_x) \Big]. \end{aligned} \right.$$

Die linke Seite dieser Gleichung repräsentirt den Ueberschuss der augenblicklichen Energie der einfallenden Welle über die der reflectirten (pro Volumeneinheit); die rechte Seite, deren beide Glieder nach T, bez. $^1/_2 T$ periodisch sind, stellt somit die augenblickliche, in das absorbirende Medium eintretende Energie dar. Und so folgt, *dass bei der Spaltung der einfallenden Welle in eine reguläre verschiedenphasige reflectirte Welle und in eine gebrochene Welle die augenblickliche Energie bald grösser, bald kleiner ist, als der Energie*

$$\frac{u}{n_1 \cos e} \mathfrak{D}_0^2 \sin^2(\varphi - \chi_x)$$

entsprechen würde.

Aehnliche Gleichungen erhält man, wenn man die auf die X-Axe bezüglichen Attribute $\mathfrak{D}_x$, χ_x durch die auf die Z-Axe bezüglichen $\mathfrak{D}_z$, χ_z ersetzen würde, sofern der Zusammenhang derselben sich ausdrückt durch die Beziehungen:

$$(33) \qquad \mathfrak{D}_0^2 = \mathfrak{D}_x^2 \frac{\nu^2 + \varkappa^2}{\mu^2 + \varkappa^2} = \mathfrak{D}_z^2 \frac{\nu^2 + \varkappa^2}{n_1^2 \sin^2 e},$$

$$(28) \qquad \operatorname{tg}(\chi_x - \chi_z) = \frac{\varkappa}{\mu}.$$

Endlich bedarf es wohl kaum eines analytischen oder geometrischen Nachweises, dass die rechte Seite der obigen

Digitized by Google

Energiegleichung auch unmöglich durch ein einheitliches Glied von der allgemeinen Form

$$B \sin^2(\varphi - \beta),$$

entsprechend einem einfachen, verschiedenphasigen gebrochenen Strahle, ersetzt werden kann.

Gehen wir indess weiter von den *augenblicklichen* Energien zur Zeit t über zu den *mittleren* Energien während der Zeiteinheit, multipliciren zu dem Ende beide Seiten der obigen Gleichung mit dt, und integriren zwischen zwei Grenzen, die um die Zeiteinheit voneinander abstehen, so ergiebt sich (p. 204):

$$\mathfrak{E}_p^2 - \mathfrak{R}_p^2 = \mathfrak{D}_0^2 \frac{\mu}{n_1 \cos e} \tag{35a}$$

oder bei Einführung der (unendlich klein gedachten) äquivalenten Volumina $v_1 : v_2 = \sin e \cos e : \sin r \cos r$:

$$v_1 n_1^2 (\mathfrak{E}_p^2 - \mathfrak{R}_p^2) = v_2 v^2 \mathfrak{D}_0^2.$$

„Es hat also die auf die Zeiteinheit bezogene Gleichung der lebendigen Kräfte für absorbirende Medien die gleiche Form wie für durchsichtige“ (p. 204).

Um schliesslich auch noch den zweiten Hauptfall der senkrechten Schwingungen heranzuziehen, so hat man in die Uebergangsbedingungen die Ausdrücke einzuführen:

$$\left\{\begin{aligned} \eta &= \mathfrak{E}_s \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - n_1 \frac{z \cos e + x \sin e}{\lambda}\right), \\ \eta_r &= \mathfrak{R}_s \cos\left[2\pi\left(\frac{t}{T} + n_1 \frac{z \cos e - x \sin e}{\lambda}\right) - \chi_r'\right], \\ \eta_d &= \mathfrak{D}_y e^{-\frac{2\pi}{\lambda} \varkappa z} \cos\left[2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{z\mu + x n_1 \sin e}{\lambda}\right) - \chi_y\right]. \end{aligned}\right. \tag{52}$$

Man erhält dann die Grenzgleichungen:

$$\left\{\begin{aligned} &\mathfrak{E}_s \sin\varphi + \mathfrak{R}_s \sin(\varphi - \chi_r') = \mathfrak{D}_y \sin(\varphi - \chi_y) \\ &\mathfrak{E}_s \sin\varphi - \mathfrak{R}_s \sin(\varphi - \chi_r') \\ &\quad = \frac{\mathfrak{D}_y}{n_1 \cos e}\left[\mu \sin(\varphi - \chi_y) - \varkappa \cos(\varphi - \chi_y)\right]. \end{aligned}\right. \tag{53}$$

Durch deren Multiplication ergiebt sich die Gleichung der augenblicklichen lebendigen Kräfte:

Digitized by Google

$$(54)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_s^2 \sin^2\varphi - \mathfrak{R}_s^2 \sin^2(\varphi - \chi_\tau') \\ = \frac{\mathfrak{D}_y^2}{n_1 \cos e}\left[\mu \sin^2(\varphi - \chi_y) - \varkappa \sin(\varphi - \chi_y)\cos(\varphi - \chi_y)\right], \end{cases}$$

bezüglich deren die für den ersten Hauptfall gezogenen Schlüsse ebenfalls gelten. Und durch Integration derselben findet man für die mittleren Energien:

$$(55)\qquad \mathfrak{E}_s^2 - \mathfrak{R}_s^2 = \mathfrak{D}_y^2 \frac{\mu}{n_1 \cos e}.$$

Eliminirt man aus den Gleichungen (32b) und (53) den die variable Zeit enthaltenden Winkel φ, so erhält man *genau* die Cauchy'schen Formeln der Metallreflexion, die ihrerseits bekanntlich ohne jedes Verständniss der inneren Vorgänge durch einen glücklichen mathematischen Griff gewonnen sind. Auch lassen sich die Resultate dieser Elimination bei Anwendung complexer Formen auf eine gewisse grosse Kürze bringen (p. 207 und 210).

3. Wenden wir uns nunmehr von den absorbirenden zu den ideell durchsichtigen Medien für den Fall der Totalreflexion und setzen zu dem Ende in sämmtlichen bisherigen Formeln:

$$\nu_0 = n_2, \quad \varkappa_0 = 0, \quad \mu = \nu \cos\mathfrak{r} = \sqrt{\nu^2 - n_1^2 \sin^2 e} = 0.$$

Dadurch vereinfacht sich die Gleichung der augenblicklichen lebendigen Kräfte (34) auf die Form:

$$(27)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_p^2 \sin^2\varphi - \mathfrak{R}_p^2 \sin^2(\varphi - \chi_\tau^p) \\ = -\mathfrak{D}_0^2 \frac{\varkappa}{n_1 \cos e} \frac{\varkappa^2 - n_1^2 \sin^2 e}{\nu^2 + \varkappa^2} \sin(\varphi - \chi_x)\cos(\varphi - \chi_x) \\ = +\mathfrak{D}_z^2 \frac{\varkappa}{n_1 \cos e} \frac{\varkappa^2 - n_1^2 \sin^2 e}{n_1^2 \sin^2 e} \sin(\varphi - \chi_z)\cos(\varphi - \chi_z). \end{cases}$$

Und es lässt sich schliesslich in sehr übersichtlicher Weise auch schreiben (p. 177):

$$(27b)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_p^2 \sin^2\varphi - \mathfrak{R}_p^2 \sin^2(\varphi - \chi_\tau^p) \\ = -\frac{\mathfrak{e}_2}{\mathfrak{e}_1} \frac{\varkappa}{n_1 \cos e}\left[\mathfrak{D}_x^2 \sin(\varphi - \chi_x)\cos(\varphi - \chi_x) \right. \\ \qquad \left. + \mathfrak{D}_z^2 \sin(\varphi - \chi_z)\cos(\varphi - \chi_z)\right], \end{cases}$$

sofern man nämlich, um gleichzeitig den Formeln Neumann's und Fresnel's gerecht zu werden, noch den Quotienten $\mathfrak{e}_2/\mathfrak{e}_1$

Digitized by Google

der Elasticitätsconstanten der beiden Medien einführt. Es ist dann bekanntlich c_2/c_1 nach Fresnel gleich 1, nach Neumann gleich n_1^2/n_2^2; der Extinctionscoefficient hat im jetzigen Falle den Werth (p. 175):

$$\varkappa = \sqrt{n_1^2 \sin^2 e - n_2^2}\,.\ ^1)$$

Multiplicirt man wieder beiderseits mit dt und integrirt zwischen Grenzen, die um die Zeiteinheit auseinander liegen, so kommt diesmal einfach:

$$\mathfrak{E}_p^2 - \mathfrak{R}_p^2 = 0\,, \tag{28}$$

„d. h. die auf die Zeiteinheit entfallende lebendige Kraft des streifenden Strahles ist Null, folglich die des reflectirten Strahles der des einfallenden gleich. Es wird daher während einer gewissen Zeit (gleich $^1/_2$), während welcher die augenblickliche lebendige Kraft der einfallenden Welle die der gespiegelten übertrifft, den Aethertheilchen des zweiten Mediums Energie zugeführt, aber während der übrigen Zeit wieder entzogen, um den mittlerweile entstandenen negativen Ueberschuss zum Ausgleich zu bringen“ (p. 177). Von einem selbständigen gebrochenen Strahle, wie in den absorbirenden Medien, kann also kaum die Rede sein.

Für den zweiten Hauptfall ergeben sich analog zufolge Gleichung (54) die beiden Energiegleichungen:

$$\left\{\begin{aligned} &\mathfrak{E}_s^2 \sin^2\varphi - \mathfrak{R}_s^2 \sin^2(\varphi - \chi_r^s) \\ &= -\frac{c_2}{c_1}\frac{\varkappa}{n_1 \cos e}\,\mathfrak{D}_y^2 \sin(\varphi - \chi_y)\cos(\varphi - \chi_y)\,, \end{aligned}\right. \tag{44}$$

$$\mathfrak{E}_s^2 - \mathfrak{R}_s^2 = 0. \tag{45}$$

Die Addition der beiden Gleichungen (27 b) und (44) würde dem allgemeinsten Falle entsprechen, dass die einfallenden Wellen nach einem beliebigen Azimuth polarisirt sind.

Eliminirt man schliesslich aus den Gleichungen (32 b) und (53) unter der Bedingung $\mu = 0$ die die Zeit enthaltende Phase φ, so erhält man bei Hinzufügung des Factors c_2/c_1 *genau* die Fresnel-Neumann'schen Formeln der Totalreflexion.

1) Vgl. auch E. Ketteler, Wied. Ann. **56**. p. 56. 1895

Digitized by Google

4. Die obigen Entwickelungen datiren im wesentlichen aus dem Jahre 1878; es dürfte daher aus Vorstehendem erhellen, dass gerade das Wesen des streifenden Strahles von Anfang an mit Klarheit und Schärfe behandelt ist. Meine Ausführungen sind wohl leider seither übersehen worden. Im übrigen habe ich, einem p. 447 aufgestellten Grundsatz entsprechend, die ausschliessliche Verwendung der anschauungslosen complexen Grössen stets nach Möglichkeit zu vermeiden gesucht. Man erkennt ja in der That auch hier wieder, dass selbst bei correcter complexer Behandlung eine Reihe von wichtigen Einzelheiten für das Verständniss geradezu verloren geht.

Hr. Voigt behandelt ersichtlich die Energie des streifenden gebrochenen Strahles wie die eines gewöhnlichen Lichtstrahles; dabei ist indess nicht untersucht, wie denn die Umwandlung einer einfallenden Welle in zwei verschiedenphasige Wellen (die Complication der longitudinal-elliptischen Schwingungen fällt für den zweiten Hauptfall fort) sich thatsächlich vollzieht. Ist aber die mittlere Energie der streifend gebrochenen Welle gleich Null, so folgt nothwendig, dass, wenn ein System *endlich begrenzter* einfallender Wellen unter einem Einfallswinkel, welcher den Grenzwinkel der Totalreflexion überschreitet, in einem gegebenen Punkte die Trennungsfläche trifft, zwar die reflectirten Wellen ins Unendliche fortwandern, *die streifenden Wellen aber an den Ort der fort und fort erschütterten nämlichen Punkte der Grenzfläche fest gebunden bleiben, sodass also ihre Lostrennung von dieser Grenzfläche mathematisch wie physikalisch unmöglich ist.*

Demnach wird denn, wie mir scheint, für die bezüglichen Voigt'schen Versuche eine andere Erklärung gesucht werden müssen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich schliesslich noch darauf hinweisen, dass sich in den seit 1884 veröffentlichten Arbeiten über Totalreflexion und Metallreflexion manche Sätze finden, die ich bereits früher (vgl. darüber die Angaben meines Werkes) aufgestellt habe, und für die mir daher die Priorität zuzommt. Dahin gehören z. B. die Sätze über die Abhängigkeit des Refractions- und Extinctionscoefficienten von der Incidenz (p. 198 der Theor. Optik), die Erweiterung des Brewster'-

Digitized by Google

schen Satzes vom Polarisationswinkel auf absorbirende Medien (p. 228 und 270), die Sätze über den Zusammenhang zwischen Refractions- und Extinctionscoefficient mit Hauptincidenz und Hauptazimuth (p. 222) u. a.

---

2. Eine weitere Vervollständigung der Theorie der Metallreflexion.

1. *Umformung der Energiegleichung.* Der Umstand, dass die Gleichung der lebendigen Kräfte sich bei totalreflectirenden Medien bezüglich der axialen Componenten auf eine sehr symmetrische Form bringen lässt [Gleichungen (27 b) und (44)], legte mir bei dem gegenwärtigen Anlass die Vermuthung nahe, dass Entsprechendes auch bei den absorbirenden Medien möglich sein werde.

Um dieselbe zu prüfen, gehe man aus von den Gleichungen (30) auf p. 202, denen zufolge die in das absorbirende Medium eintretende Energie die auf die Attribute der Z-Axe bezogene Form hat:

$$\frac{\mathfrak{D}_z^2}{n_1^2 \sin^2 e \cos e}[\mu \sin(\varphi - \chi_z) - \varkappa \cos(\varphi - \chi_z)] \times$$

$$[(\nu_0^2 - \varkappa_0^2) \sin(\varphi - \chi_z) - 2\nu_0 \varkappa_0 \cos(\varphi - \chi_z)].$$

Man subtrahire von derselben den den senkrechten Schwingungen (Gl. 54) entsprechenden hypothetischen Ausdruck:

$$\frac{\mathfrak{D}_z^2}{n_1 \cos e} \sin(\varphi - \chi_z)[\mu \sin(\varphi - \chi_z) - \varkappa \cos(\varphi - \chi_z)],$$

und bezeichne die Differenz beider durch δ. Ist die Vermuthung richtig, so muss δ, in den Attributen der X-Axe ausgedrückt, die gleiche Form erhalten. Es ist nun zunächst:

$$\delta = \frac{\mathfrak{D}_x^2}{n_1 \cos e}[\mu \sin(\varphi - \chi_x) - \varkappa \cos(\varphi - \chi_x)] \times$$

$$\left[\frac{\nu_0^2 - \varkappa_0^2}{n_1^2 \sin^2 e} \sin(\varphi - \chi_x) - \frac{2\nu_0 \varkappa_0}{n_1^2 \sin^2 e} \cos(\varphi - \chi_x) - \sin(\varphi - \chi_x)\right].$$

Abkürzungsweise möge der erste eingeklammerte Faktor F_1 und der zweite F_2 genannt werden:

Digitized by Google

Für die weiteren Transformationen gelten die Ausdrücke:

$$(20)\quad \begin{cases} \cos(\varepsilon+u) = \dfrac{\mu}{\sqrt{\mu^2+\varkappa^2}}, \quad \sin(\varepsilon+u) = \dfrac{\varkappa}{\sqrt{\mu^2+\varkappa^2}} \\ \cos(\varepsilon-u) = \cos(\varepsilon+u)\,\dfrac{\mu^2+\varkappa^2+n_1^2\sin^2 e}{\nu_0^2+\varkappa_0^2} \\ \sin(\varepsilon-u) = \sin(\varepsilon+u)\,\dfrac{\mu^2+\varkappa^2-n_1^2\sin^2 e}{\nu_0^2+\varkappa_0^2}. \end{cases}$$

$$(31)\quad \cos 2\varepsilon = \frac{\nu_0^2-\varkappa_0^2}{\nu_0^2+\varkappa_0^2}, \quad \sin 2\varepsilon = \frac{2\nu_0\varkappa_0}{\nu_0^2+\varkappa_0^2}.$$

$$(28)\quad \operatorname{tg}(\chi_x-\chi_z) = \frac{\varkappa}{\mu} = \operatorname{tg}(\varepsilon+u), \quad \chi_z = \chi_x-(\varepsilon+u).$$

Bei Benutzung derselben erhält man successive:

$$\begin{aligned} F_2 &= \frac{\nu_0^2+\varkappa_0^2}{n_1^2\sin^2 e}\sin(\varphi-\chi_z-2\varepsilon)-\sin(\varphi-\chi_z) \\ &= \frac{\nu_0^2+\varkappa_0^2}{n_1^2\sin^2 e}\sin[\varphi-\chi_x-(\varepsilon-u)]-\sin[\varphi-\chi_x+(\varepsilon+u)] \\ &= \frac{1}{n_1^2\sin^2 e}\Big[\sin(\varphi-\chi_x)\cos(\varepsilon+u)\left(\frac{\mu^2+\varkappa^2+n_1^2\sin^2 e}{n_1^2\sin^2 e}-1\right) \\ &\qquad -\cos(\varphi-\chi_x)\sin(\varepsilon+u)\left(\frac{\mu^2+\varkappa^2-n_1^2\sin^2 e}{n_1^2\sin^2 e}+1\right)\Big] \end{aligned}$$

und sonach schliesslich:

$$F_2 = \frac{\sqrt{\mu^2+\varkappa^2}}{n_1^2\sin^2 e}[\mu\sin(\varphi-\chi_x)-\varkappa\cos(\varphi-\chi_x)].$$

Andererseits ergiebt sich für den ersten Factor:

$$\begin{aligned} F_1 &= \mu\sin(\varphi-\chi_x+\varepsilon+u)-\varkappa\cos(\varphi-\chi_x+\varepsilon+u) \\ &= \sqrt{\mu^2+\varkappa^2}\sin(\varphi-\chi_x). \end{aligned}$$

Ersetzt man jetzt schliesslich in dem Ausdruck für δ noch $\mathfrak{D}_z^2$ mittels der schon oben aufgeführten Beziehung (33) durch $\mathfrak{D}_x^2$, so ergiebt sich definitiv:

$$\delta = \frac{\mathfrak{D}_x^2}{n_1\cos e}\sin(\varphi-\chi_x)[\mu\sin(\varphi-\chi_x)-\varkappa\cos(\varphi-\chi_x)],$$

und damit ist die Richtigkeit der obigen Vermuthung erwiesen.

Dementsprechend erhält man jetzt für einfallende Schwingungen, die unter einem beliebigen Azimuth zur Einfallsebene geneigt sind, die folgende äusserst übersichtliche und symmetrisch gebaute Energiegleichung:

Digitized by Google

$$
\text{(I)} \quad \left\{ \begin{aligned}
& n_1 \cos e \{(\mathfrak{E}_p^2 + \mathfrak{E}_s^2) \sin^2 \varphi - [\mathfrak{R}_p^2 \sin^2 (\varphi - \chi_r^p) \\
& \qquad\qquad + \mathfrak{R}_s^2 \sin^2 (\varphi - \chi_r^s)]\} \\
& = \mathfrak{D}_x^2 [\mu \sin^2 (\varphi - \chi_x) - \varkappa \sin (\varphi - \chi_x) \cos (\varphi - \chi_x)] \\
& + \mathfrak{D}_y^2 [\mu \sin^2 (\varphi - \chi_y) - \varkappa \sin (\varphi - \chi_y) \cos (\varphi - \chi_y)] \\
& + \mathfrak{D}_z^2 [\mu \sin^2 (\varphi - \chi_z) - \varkappa \sin (\varphi - \chi_z) \cos (\varphi - \chi_z)] .
\end{aligned} \right.
$$

Ihr entspricht dann für die mittleren Energien pro Zeiteinheit die Integralgleichung:

$$
\text{(II)} \quad n_1 \cos e [(\mathfrak{E}_p^2 + \mathfrak{E}_s^2) - (\mathfrak{R}_p^2 + \mathfrak{R}_s^2)] = \mu (\mathfrak{D}_x^2 + \mathfrak{D}_y^2 + \mathfrak{D}_z^2) .
$$

Für das Innere des absorbirenden Mediums bleiben selbstverständlich die drei Summanden der rechten Seite der Gleichung (I) bestehen, nur ist ihnen der Faktor

$$
e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \varkappa z}
$$

hinzuzufügen, und erhält die Phase φ den Werth:

$$
\varphi = 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{z \mu + x n_1 \sin e}{\lambda} \right) .
$$

Schliesslich habe ich dann noch, aber erst nach Beendigung der vorstehenden, ziemlich umständlichen Rechnung, zu einiger Ueberraschung gefunden, dass dieselbe Gleichung (I) sich in sehr viel einfacherer und directer Weise ableiten lässt aus einer differentiellen Uebergangsbedingung von der Form:

$$
\text{(III)} \quad \left\{ \begin{aligned}
& \Sigma \left(\frac{\partial \xi_1}{\partial z} \frac{\partial \xi_1}{\partial t} + \frac{\partial \eta_1}{\partial z} \frac{\partial \eta_1}{\partial t} + \frac{\partial \zeta_1}{\partial z} \frac{\partial \zeta_1}{\partial t} \right) \\
& = \frac{\partial \xi_2}{\partial z} \frac{\partial \xi_2}{\partial t} + \frac{\partial \eta_2}{\partial z} \frac{\partial \eta_2}{\partial t} + \frac{\partial \zeta_2}{\partial z} \frac{\partial \zeta_2}{\partial t}
\end{aligned} \right\} z = 0.
$$

Dieselbe ist identisch mit der in meinem Buche (p. 149) für durchsichtige Medien aufgestellten Gleichung (XI), *aber bis heute noch niemals für die Theorie der Metallreflexion und Totalreflexion verwerthet worden.* Aus der hier a posteriori gegebenen Ableitung derselben folgt offenbar nothwendig der Schluss, dass die sämmtlichen einzelnen Glieder der durchgeführten Rechnung widerspruchsfrei miteinander verträglich sind.

Weitere Transformationen mit anderen Variabeln findet man in meinem Buche auf den Seiten 187—232. Es mag an dieser Stelle nur noch auf folgendes hingewiesen werden. „Sowie wir (für den Fall der Parallelschwingungen) in $\mathfrak{D}_0$ und

Digitized by Google

$\mathfrak{D}_0^2 = \mathfrak{D}_x^2 + \mathfrak{D}_z^2$ eine gewisse virtuelle Amplitude und eine resultirende Energie kennen gelernt haben, die bei der eingetretenen longitudinal-elliptischen Bewegung an die Stelle der wirklichen Amplitude $\mathfrak{D}$ der Linearschwingungen der durchsichtigen Medien treten, so giebt es auch eine eigenthümliche virtuelle Phasenänderung X_p, die in gewissem Sinne die axial verschiedenen Phasenänderungen χ_x und χ_z zusammenfasst und sie vertreten kann" (p. 206).

2. *Die magnetischen Schwingungscomponenten.* Der elektromagnetischen Lichttheorie zufolge hängen die Componenten α, β, γ der magnetischen Kraft mit den bisher behandelten Componenten ξ, η, ζ der elektrischen Kraft zusammen durch die Hertz'schen Gleichungen:

$$\frac{\mu'}{v}\frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{\partial \eta}{\partial z} - \frac{\partial \zeta}{\partial y}$$
$$\frac{\mu'}{v}\frac{\partial \beta}{\partial t} = \frac{\partial \zeta}{\partial x} - \frac{\partial \xi}{\partial z}$$
$$\frac{\mu'}{v}\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{\partial \xi}{\partial y} - \frac{\partial \eta}{\partial x},$$

in welchen μ' die Magnetisirungsconstante und v die Lichtgeschwindigkeit im Weltäther bedeutet.

Mittels der oben gegebenen Ausdrücke findet man nun leicht:

$$\text{(IV)} \qquad \begin{cases} \mu' \alpha = -\mathfrak{D}_y \sqrt{\mu^2 + \varkappa^2} \cos\left(\varphi - \chi_y - (\varepsilon + u)\right) \\ \mu' \beta = \sqrt{\mathfrak{D}_x^2 + \mathfrak{D}_z^2}\, \dfrac{\nu_0^2 + \varkappa_0^2}{\sqrt{\nu^2 + \varkappa^2}} \cos\left(\varphi - \chi_z - 2\varepsilon\right) \\ \mu' \gamma = \mathfrak{D}_y n_1 \sin e \cos\left(\varphi - \chi_y\right). \end{cases}$$

Schreibt man abkürzungsweise und den elektrischen Componenten entsprechend (Δ gleich Amplitude, ψ gleich Verzögerung):

$$\mu' \alpha = \Delta_x \cos(\varphi - \psi_x), \quad \mu' \beta = \Delta_y \cos(\varphi - \psi_y),$$
$$\mu' \gamma = \Delta_z \cos(\varphi - \psi_z),$$

so ergeben sich zwischen den beiderseitigen Grössen folgende Beziehungen:

$$\text{(V)} \qquad \begin{cases} \Delta_x = -\mathfrak{D}_y \sqrt{\mu^2 + \varkappa^2} & \psi_x = \chi_y + \varepsilon + u \\ \Delta_y = \sqrt{\mathfrak{D}_x^2 + \mathfrak{D}_z^2}\, \dfrac{\nu_0^2 + \varkappa_0^2}{\sqrt{\nu^2 + \varkappa^2}} & \psi_y = \chi_z + 2\varepsilon \\ \Delta_z = \mathfrak{D}_y n_1 \sin e & \psi_z = \chi_y. \end{cases}$$

Digitized by Google

Die letzteren lassen sich auch auf die Form bringen:

$$\psi_y = \chi_x + \varepsilon - u = \chi_z + 2\varepsilon = X_p + \varepsilon$$
$$\psi_x - \psi_z = \varepsilon + u = \chi_x - \chi_z,$$

sodass also der Phasenunterschied der Schwingungen parallel der X- und der Z-Axe für die magnetischen und elektrischen Wellen gleich ist.

Für die Amplituden folgt weiter:

$$\sqrt{\Delta_x^2 + \Delta_z^2} = -\mathfrak{D}_y \sqrt{\nu^2 + \varkappa^2},$$

und daher wird:

$$\frac{\Delta_y}{\sqrt{\Delta_x^2 + \Delta_z^2}} = -\frac{\sqrt{\mathfrak{D}_x^2 + \mathfrak{D}_z^2}}{\mathfrak{D}_y} \frac{\nu_0^2 + \varkappa_0^2}{\nu^2 + \varkappa^2}$$

oder auch:

$$\operatorname{tg} \Theta_m = -\operatorname{ctg} \Theta_e \frac{\nu_0^2 + \varkappa_0^2}{\nu^2 + \varkappa^2},$$

unter Θ_m, Θ_e die Azimuthwinkel der „restaurirten" Schwingungen zur Einfallsebene verstanden.

Die magnetischen und elektrischen Schwingungen stehen also *genau* senkrecht aufeinander nur in vollkommen durchsichtigen Medien bei beliebiger Incidenz; sowie in absorbirenden Medien bei normaler Incidenz, *genähert* senkrecht aber auch in schwächer absorbirenden Medien bei kleineren Incidenzen.

Schliesslich erhält man für das Quadrat der vollen magnetischen Amplitude:

$$\Delta_x^2 + \Delta_y^2 + \Delta_z^2 = \left[(\mathfrak{D}_x^2 + \mathfrak{D}_z^2) \frac{(\nu_0^2 + \varkappa_0^2)^2}{\nu^2 + \varkappa^2} + \mathfrak{D}_y^2 (\nu^2 + \varkappa^2) \right],$$

welcher wenig symmetrische Ausdruck sich bei senkrechter Incidenz vereinfacht auf:

$$\Delta_x^2 + \Delta_y^2 + \Delta_z^2 = (\mathfrak{D}_x^2 + \mathfrak{D}_y^2 + \mathfrak{D}_z^2)(\nu_0^2 + \varkappa_0^2).$$

Wäre noch das brechende Medium (2) völlig durchsichtig mit einem Brechungsexponenten $\nu_0 = n_2$, so liesse sich ganz kurz schreiben:

$$\Delta = \mathfrak{D} n_2.$$

Aehnlich einfache Beziehungen gelten dann natürlich für alle in durchsichtigen Medien möglichen transversalen Wellen, und so werden denn auch für die in unserem Medium (1) einfallenden, bez. gespiegelten magnetischen und elektrischen

Digitized by Google

Wellen die Amplituden E, $\mathfrak{E}$ und P, $\mathfrak{P}$ miteinander verknüpft sein durch die Gleichungen:

$$E = \mathfrak{E} n_1, \quad P = \mathfrak{P} n_1.$$

Man erhält aus ihnen durch Division: $P/E = \mathfrak{P}/\mathfrak{E}$, d. h. der Schwächungscoefficient der Reflexion hat unter allen Umständen für die magnetischen Wellen den gleichen Werth wie für die elektrischen, und bedarf es daher zur Ableitung derselben keiner besonderen, event. schwierigen und umständlichen Rechnungsmethode. Entsprechendes gilt ebenso von der Verzögerung der reflectirten Wellen gegen die einfallenden.

Münster i. W., im Februar 1899.

(Eingegangen 4. Februar 1899.)

Digitized by Google

13. *Zur kinetischen Theorie der Flüssigkeiten; von G. Jäger.*

Im Folgenden möchte ich mir erlauben, einige Einwände von Hrn. Voigt[1]) gegen Ausführungen in meinen früheren Arbeiten zu besprechen sowie nachzuweisen, dass eine Reihe der von Hrn. Dieterici[2]) erhaltenen Resultate bereits früher von mir veröffentlicht worden sind und zwar in folgenden Arbeiten:

1. „Zur Theorie der Dampfspannung.“[3])
2. „Die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolecüle.“[4])
3. „Ueber die Abhängigkeit des specifischen Volumens gesättigter Dämpfe von dem specifischen Volumen der zugehörigen Flüssigkeiten und der Temperatur.“[5])
4. „Ueber die Abhängigkeit der Capillaritätsconstante von der Temperatur und deren Bedeutung für die Theorie der Flüssigkeiten.“[6])
5. „Das Gesetz der Oberflächenspannung von Lösungen.“[7])
6. „Ueber die Verdampfungswärme.“[8])
7. „Ueber die Capillaritätsconstante nichtwässeriger Lösungen.“[9])
8. „Zur Stöchiometrie der Lösungen.“[10])
9. „Die Zustandsgleichung der Gase in ihrer Beziehung zu den Lösungen.“[11])

---

1) W. Voigt, Göttinger Nachr. 1896. p. 344 ff.
2) C. Dieterici, Wied. Ann. **66.** p. 826–858. 1898.
3) G. Jäger, Sitzungsber. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Wien **99.** Abth. 2, p. 679—682. 1890.
4) l. c. p. 860—869.
5) l. c. p. 1028—1035.
6) l. c. **100.** Abth. 2, p. 245—270. 1891.
7) l. c. p. 493—514.
8) l. c. p. 1122—1131.
9) l. c. **101.** Abth. 2, p. 103—115. 1892.
10) l. c. p. 404—414.
11) l. c. p. 553—561.

Digitized by Google

10. „Zur Theorie der Flüssigkeiten.“ [1])

11. „Ueber die Aenderung der Capillaritätsconstante des Quecksilbers mit der Temperatur.“ [2])

12. „Ueber die kinetische Theorie der inneren Reibung der Flüssigkeiten.“ [3])

13. „Die Theorie der Wärmeleitung der Flüssigkeiten.“ [4])

14. „Ueber die innere Reibung der Lösungen.“ [5])

15. „Die Gasdruckformel mit Berücksichtigung des Molecularvolumens.“ [6])

Hr. Voigt bemerkt, dass er die kinetische Hypothese weitergehend verwerthet habe, als es in meinen Abhandlungen geschehen sei, ferner lägen hier Abweichungen vor, die er als Fehler ansehen müsse. Das von Hrn. Voigt als „Fehler“ Bezeichnete könnte aber nur darin bestehen, dass die mathematische Formulirung nicht vollständig, sondern nur in ihren Hauptzügen der physikalischen Anschauung entspräche. Derselbe Vorwurf trifft jedoch auch sämmtliche anderen Arbeiten über die Theorie der Flüssigkeiten.

Mir war bei der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten in erster Linie darum zu thun, nirgends mit den am meisten ins Auge fallenden Thatsachen der Erfahrung in Widerspruch zu kommen; es handelte sich mir deshalb hauptsächlich darum, die am meisten ausschlaggebenden physikalischen Factoren mathematisch zu formuliren. Ein Resultat von grosser Wichtigkeit, nämlich dass die mittlere Energie eines Molecüles im flüssigen und im Zustande des gesättigten Dampfes dieselbe ist, versuchen sowohl Hr. Voigt als Hr. Dieterici zu beweisen, und machen dabei die für alle weiteren Entwickelungen grundlegende Annahme, dass die Zahl der Molecüle, welche aus dem Innern an die Einheit der Oberfläche der Flüssigkeit in der Zeiteinheit gelangen, direct proportional sei der Geschwindigkeitscomponente senkrecht zur Oberfläche und der

1) G. Jäger, Sitzungsber. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Wien **101.** Abth. 2, p. 920—934. 1892.

2) l. c. p. 954—970.

3) l. c. **102.** Abth. 2, p. 253—263. 1893.

4) l. c. p. 483—495.

5) l. c. **103.** Abth. 2, p. 251—265. 1894.

6) l. c. **105.** Abth. 2, p. 15—21.

Digitized by Google

in der Volumeneinheit enthaltenen Zahl der Molecüle. Dass diese Annahme nicht erlaubt ist, ergiebt sich aus meinen Ausführungen in Arbeit 15. Für die Entwickelungen ist es auch ohne Einfluss, wenn man für das Volumen das sogenannte Covolumen setzt.

Hr. Dieterici erwähnt[1]), nachdem er angeführt hat, dass ich der erste gewesen sei, welcher den Versuch einer kinetischen Theorie der Flüssigkeiten unternommen habe, dass Hr. Voigt von vornherein die Verdampfungswärme in die Theorie einführe; dadurch gehe er wesentlich über die vorherigen Versuche hinaus. Ich muss nun darauf hinweisen, dass ich schon in Abhandlung 6 die Verdampfungswärme als eine Folgerung jener Anschauungen darstellte, die in den theilweise auch von den Herren Voigt und Dieterici citirten Abhandlungen 1, 2 und 3 dargelegt worden sind. In der zuletzt citirten Arbeit findet sich bereits eine auf ganz ähnliche Weise, wie es Hr. S. R. Milner[2]) thut, abgeleitete Beziehung zwischen der Dichte einer Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampfe.

Hr. Dieterici findet für das Verhältniss des specifischen Volumens v_a des Dampfes und v_i der Flüssigkeit:

$$\frac{v_a}{v_i} = e^{h^2};$$

die physikalische Bedeutung der Grösse h^2 habe ich nun bereits vor Hrn. Voigt in den Abhandlungen 3 und 10, sowie in dem Artikel: „Die kinetische Theorie der Gase“[3]) betont. Vergleicht man meine Darstellung mit jener des Hrn. Dieterici, so sieht man, warum nach der Deutung, welche er mit Hrn. Voigt der oben citirten Grösse giebt, sich durchaus keine Uebereinstimmung zwischen der inneren Verdampfungswärme der Flüssigkeiten und der von ihm berechneten Durchbruchsarbeit der Molecüle $\frac{1}{2} m s^2$ findet, während meine theoretischen Auseinandersetzungen in Abhandlung 6 sich vollständig mit der Erfahrung decken. Es ist hier auch ohne Einfluss, wenn man anstatt der sichtbaren Volumina die Covolumina einführt.

1) C. Dieterici, l. c.
2) S. R. Milner, Phil. Mag. (5) **43.** p. 291—304. 1897.
3) G. Jäger, Winkelmann's Handb. d. Physik **2.** (2) p. 554 ff.

Digitized by Google

Der von Hrn. Dieterici[1]) weiter auf p. 855 aufgestellte Satz, dass der gesammte Cohäsionsdruck einer wässerigen Lösung stets grösser ist, als der des reinen Wassers, „in Uebereinstimmung mit der Thatsache, welche durch die Beobachtungen über die Capillarconstanten der Lösungen festgestellt ist, dass die Oberflächenspannung der Lösungen immer grösser ist, als die des reinen Lösungsmittels", ist weit specieller formulirt in dem von mir (Abhandlung 3) gegebenen Satz: „Die Capillaritätsconstante wächst proportional der Concentration, und es ist in einem und demselben Lösungsmittel die moleculare Zunahme der Capillaritätsconstante für alle gelösten Substanzen eine constante Grösse." Ich unterlasse es, auf eine Reihe weiterer Resultate der Abhandlungen 4, 7, 8, 9 und 11 hinzuweisen, die mit diesem Gegenstande in Zusammenhange stehen.

Hr. Voigt nimmt nun nicht allein an, dass das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz auch für Flüssigkeiten gelte — denn dazu würde schliesslich die Annahme führen, welche er im Anfang der bereits citirten Abhandlung für die Bewegung der Flüssigkeitsmolecüle macht — sondern er überträgt auch die Formel, welche die kinetische Gastheorie für die innere Reibung idealer Gase aufstellt, auf die Flüssigkeiten. Aus der Ableitung dieser Formel ergiebt sich aber, dass deren Anwendung auf die Flüssigkeiten zu Resultaten führen muss, die nicht richtig sein können, wie z. B., dass der Durchmesser der Quecksilbermolecüle im flüssigen Zustande nur der 84. Theil von jenem im gasförmigen sein soll. Dass man auf dem von Hrn. Voigt eingeschlagenen Wege nicht zu richtigen Ergebnissen gelangen kann, dürfte schon der grosse Unterschied der inneren Reibung bei Dämpfen und Flüssigkeiten zeigen, die doch bei seiner Annahme gleich sein müsste. (Bei idealen Gasen ist die Reibung unabhängig von der Dichte!) Ich selbst habe in den Abhandlungen 12, 13 und 14 einen Versuch, die innere Reibung und Wärmeleitung der Flüssigkeiten nach der kinetischen Theorie darzustellen, gemacht, ohne dabei in einen Widerspruch zwischen Theorie und Experiment zu gerathen. Auf den näheren Inhalt dieser Arbeiten

1) C. Dieterici, l. c.

Digitized by Google

verweise ich nur, weil sich über alle bisher citirten Abhandlungen Referate auch in den „Beiblättern zu den Annalen der Physik und Chemie“ finden.[1])

Sicher können, wie erwähnt, in allen bisher gemachten Versuchen einer kinetischen Theorie der Flüssigkeiten Ungenauigkeiten der mathematischen Darstellung nachgewiesen werden. Selbst die Darstellung der einfachsten Erscheinungen, wie etwa die Beziehungen zwischen Druck und Volumen, führt zu Schwierigkeiten, welche für den gegenwärtigen Stand der mathematischen Physik unlösbar sind. Aufgabe der Forschung ist es daher, auch auf diesem Gebiete — wie es ja auch auf jedem anderen der Fall war — stets jene Factoren zu erkennen, welche den wesentlichsten Einfluss auf die Erscheinungen nehmen, und diese in erster Linie der mathematischen Behandlung zu unterwerfen.

1) G. Jäger, Beiblätter **15.** p. 97. 1891; **16.** p. 130, 343—345 und 588. 1892; **17.** p. 15, 21, 86, 95, 625 und 788. 1893; **19.** p. 141. 1895; **20.** p. 755. 1896.

(Eingegangen 18. Februar 1899.)

Digitized by Google

14. *Neue Versuche über die Wirkungsweite der Molecularkräfte; von W. Müller-Erzbach.*

Im Anschluss an frühere Arbeiten[1]) suchte ich die Dicke der Trennungsschichten, welche von Gasen bei ihrer Aufnahme durch feste Körper durchbrochen werden, noch genauer zu bestimmen. Ich beobachtete dabei zuletzt die durch jene Schichten ermittelte Reaction noch in Abständen, die über die vorher angenommenen Minima unerwartet weit hinaus gingen.

Rechteckige Glasplatten von 6 cm Länge und 2 cm Breite wurden in der Mitte bis zu einiger Entfernung vom Rande mit einer mässig dicken Schicht von Siegellack oder Wachs bedeckt und dann mit einer Lösung von 3 bis 4 Gewichtstheilen Gummi arabicum auf 1 Gewichtstheil Glycerin wiederholt (bis 10 mal) auf der möglichst glatten Oberfläche bestrichen und der Ueberzug jedesmal bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, sodass er selbst spiegelglatt und fest erschien. Die Glasplatten wurden in Probirgläser gestellt und dann in Gefässe gebracht, welche verdunstenden Schwefelkohlenstoff enthielten, doch so, dass der flüssige Schwefelkohlenstoff durch äussere Abkühlung andauernd $1^1/_2$ bis 2° kälter war, als die oberen Theile der Gefässe. Es zeigten sich dann bei einer 12 bis 18 Stunden später vorgenommenen Untersuchung zuerst regelmässig dicke Tropfen von Schwefelkohlenstoff auf dem Gummiüberzuge und ausserdem hatte sich trotz der wie bemerkt etwas höheren Temperatur des Probirglases in demselben flüssiger Schwefelkohlenstoff angesammelt. Je dicker der Gummiüberzug aufgetragen war, desto schwächer erschien die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs, und zuletzt liess das bedeckt gewogene Probirglas keine Spur einer Einwirkung mehr erkennen. Die Dicke der Schichten wurde durch ihr Gewicht festgestellt. Für Siegellack wurde bei 0,31 bis 0,37 mm dicken Ueberzügen selbst bei einer Ver-

1) W. Müller-Erzbach, Wied. Ann. 58. p. 736. 1896.

Digitized by Google

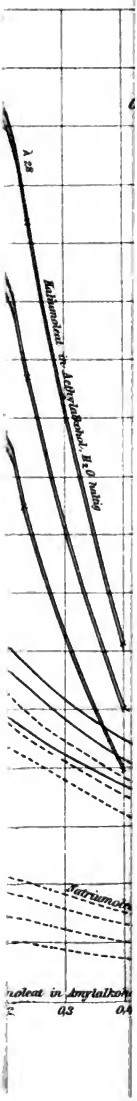
suchsdauer von 14 Tagen keinerlei Angriff bemerkt. Unter denselben Umständen wurde Wachs durch eine 0,14 mm dicke Hülle bereits geschützt, während der Schwefelkohlenstoff in Siegellack durch eine 0,16 mm dicke Gummischicht noch lebhaft eindringt. Der kleinste Riss in der Hülle macht sich sofort durch starke Gewichtszunahme der Glasplatten bemerklich. Bei 72 Proc. Feuchtigkeitsgehalt der Luft blieben dünnere Gummischichten über dem Wachs so elastisch, dass sich unter derselben an vielen Stellen unter Anschwellung der Oberfläche flüssige Lösung zeigte, die an reiner Luft theilweise verdunstete und dann in einer mit Schwefelkohlenstoff gemischten Atmosphäre sich von neuem bildete. Die Hülle bleibt dabei eine fest zusammenhängende und reisst nicht, wenn man den Versuch zeitig genug unterbricht und nicht zu viel Schwefelkohlenstoff eindringen lässt.

Mit Gummi bestrichenes Seidenpapier schützt ähnlich wie reiner Gummi, doch genügen dabei wesentlich dünnere Hüllen. Dasselbe beobachtet man bei der Bedeckung mit Collodium, nur hat man sich bei der Verwendung des Collodiums vorzusehen, dass es sich dicht an die Glasplatte anlegt. Man giebt ihm deshalb am besten eine Unterlage von Gummi arabicum oder bestreicht es damit über den Rand hinaus. Eine Hülle von 0,055 mm Collodium in zwei Schichten und von 0,056 mm Gummi arabicum, also in der Gesammtstärke von 0,111 mm, bildete für Siegellack bereits einen reichlich ausreichenden Schutz gegen die Auflösung durch Schwefelkohlenstoff. Der Uebergang in ein zweites Medium scheint demnach die Bewegung beträchtlich abzuschwächen.

(Eingegangen 9. März 1899.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google



LIBRARY OF THE UNIVERSITY

ke

ei a)
ıt.

cke

ıifen
) cm

Brücke

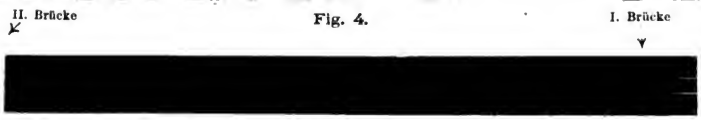
att

Digitized by Google

Digitized by Google

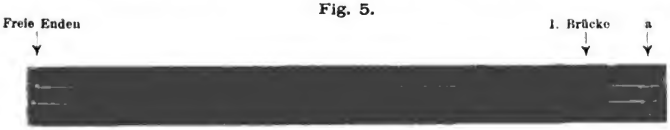
Erreger 5 cm Dm. — $\lambda = 74$ cm.
Drahtdistanz = 1,7 cm.

Fig. 4.



Grundschwingung — 2 Bäuche.

Fig. 5.



Grundschwingung — $1^1/_2$ Bäuche.
Einfluss von Drahtdurchmesser deutlich zu sehen vor der ersten Brücke. Hier (bei a) sind die 0,1 mm dicken Lecherschen Drähte an die 1 mm Erregerdrähte gelöthet.

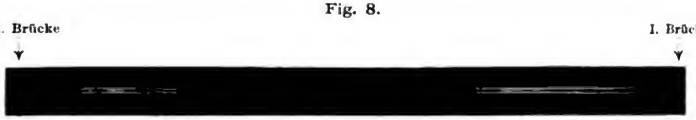
Fig. 6.

I. Oberschwingung — 3 Bäuche.

Fig. 7.

Grundschwingung — 3 Bäuche.
Zeigt Einfluss des umgebenden Mediums auf die Wellenlänge. Ein langer Glasstreifen wurde unter und in Berührung mit den Drähten gehalten. λ ist von 74 cm auf 40 cm niedergebracht.

Fig. 8.



Grundschwingung — 2 Bäuche. — Bei Verwendung von engen Blechstreifen anstatt Drähten. — Distanz zwischen den Streifen = 0,6 cm.

Digitized by Google

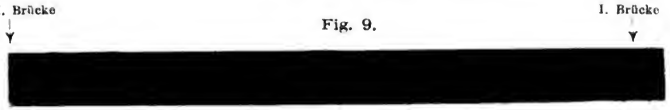
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

Digitized by Google

Erreger 10 cm Dm. — $\lambda = 140$ cm.

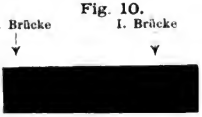
Drahtdistanz = 1,7 cm.

Fig. 9.



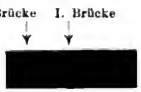
Grundschwingung — 2 Bäuche.
Oberschwingung merklich im 2. Bauch.

Fig. 10.



Erste Oberschwingung
1 Bauch.

Fig. 11.

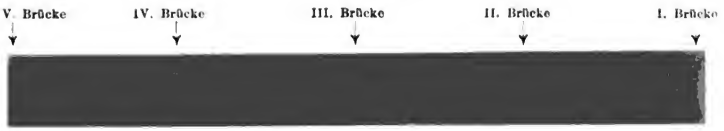


Zweite Oberschwingung
1 Bauch.

Erreger 2 cm Dm. — $\lambda = 35$ cm.

Drahtdistanz = 1,7 cm.

Fig. 12.



Grundschwingung — 4 Bäuche.

Allmählich abnehmende Intensität vom Erreger aus.

Erreger 1 cm Dm. — $\lambda = 12$ cm.

Drahtdistanz = 1 cm.

Fig. 13.

Grundschwingung — 3 Bäuche.

Mit diesem kleinen Erreger waren 7 Bäuche leicht und deutlich zu beobachten.

W. D. Coolidge, Fig. 9—13.

Digitized by Google

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

Digitized by Google

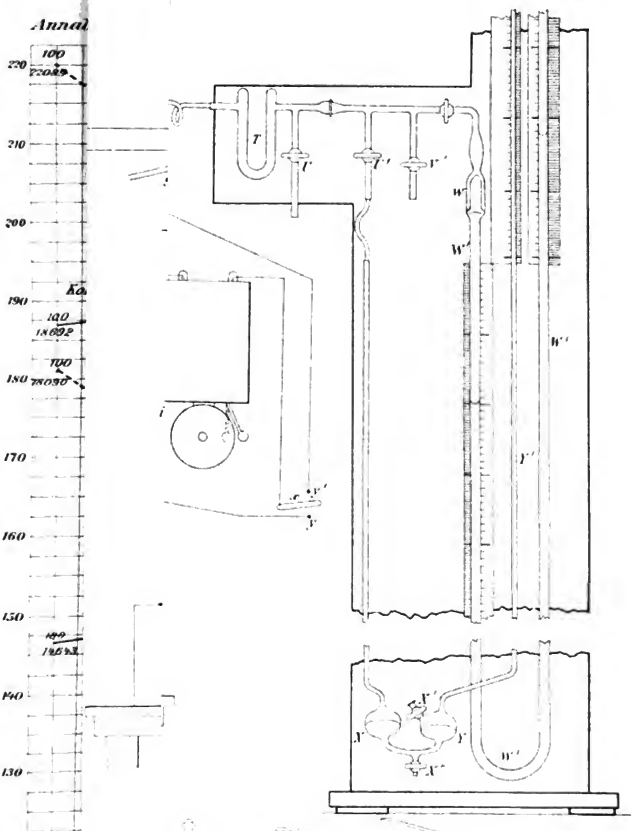


Fig. 1

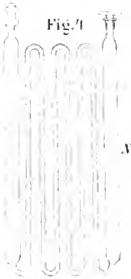
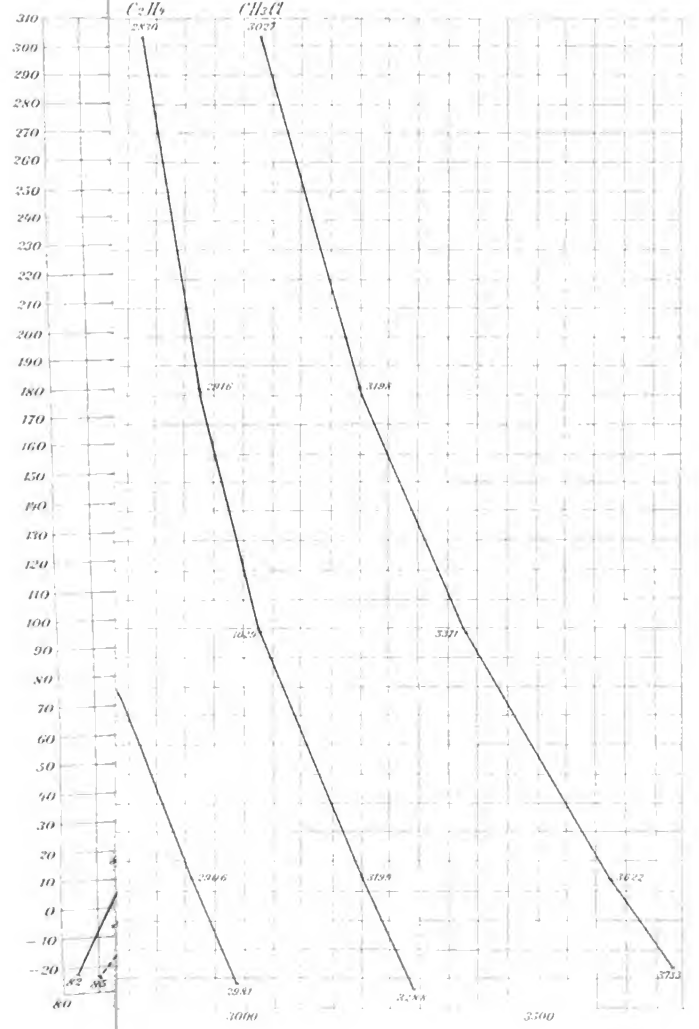


Fig. 3

Digitized by Google

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

Digitized by Google



Digitized by Google

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

Digitized by Google

2-HR

Digitized by Google

PHYSICS LIBRARY

BERKELEY
LIBRARY
UNIVERSITY OF
CALIFORNIA

U. C. BERKELEY LIBRARIES
C058367489

SEP 04 1997
Rec'd UCB PHYS

APR

Digitized by Google